

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-043610

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08J 5/00
C08K 5/00
C08K 5/13
C08K 5/1545
C08K 5/17
//(C08L 59/00
C08L101:06)

(21)Application number : 2002-201981

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 10.07.2002

(72)Inventor : HARASHINA HATSUHIKO
KURITA HAYATO

(54) POLYACETAL-BASED RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacetal-based resin composition remarkably controlling formation of formaldehyde.

SOLUTION: The polyacetal-based resin composition is prepared by adding 0.001-1 part wt. of a phenolic material (B1) and/or about 0.001-10 parts wt. of an amino acid to 100 parts wt. of a polyacetal-based resin (A). The phenolic material (B1) may be a novolak-type phenol-based resin, a phenol aralkyl-based resin, a poly(vinyl phenol)-based resin, a polyhydric phenol, a polyphenol, a catechin, a lignin, etc. The amino acid (B2) may be α -, β -, γ -, δ -amino acids, an amino acid derivative, etc. The polyacetal-based resin composition further comprises an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weather-resistant (light-resistant) stabilizer, a colorant, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (s)]

[Claim 1]

The polyacetal system resin constituent which consists of phenols (B1) 0.001 - the 1 weight section, and/or the amino acid (B-2) 0.001 - 10 weight section to the polyacetal system (resin A) 100 weight section.

[Claim 2]

The constituent according to claim 1 which was chosen from the resin with which phenols (B1) have the aromatic series ring which has hydroxyl in a principal chain or a side chain, and polyphenol and which is a kind at least.

[Claim 3]

The constituent according to claim 1 with which phenols (B1) were chosen from novolak mold phenol system resin, phenol aralkyl system resin, polyvinyl phenol system resin, catechins, and lignins and which is a kind at least.

[Claim 4]

The constituent according to claim 1 with which amino acid (B-2) was chosen from the alpha-amino acid, beta-amino acid, gamma-amino acid, and delta-amino acid and which is a kind at least.

[Claim 5]

Furthermore, the constituent according to claim 1 which was chosen from an antioxidant, the heat-resistant stabilizer, the processing stabilizer, the weathering (light) stabilizer, and the coloring agent and which contains a kind at least.

[Claim 6]

Furthermore, an antioxidant is included and it is the constituent according to claim 1 with phenols (B1) and/or amino acid (B-2), and an antioxidant which are the former /latter =99 /1 - 10/90 comparatively (weight ratio).

[Claim 7]

Furthermore, a heat-resistant stabilizer is included and it is the constituent according to claim 1 with phenols (B1) and/or amino acid (B-2), and a heat-resistant stabilizer which are the former /latter =99 /1 - 10/90 comparatively (weight ratio).

[Claim 8]

the resin constituent which consists of polyacetal system resin (A) and novolak mold phenol system resin (B1) — it is — resin (B1) — setting — the content of an isolation monomer and a dikaryon — the sum total — 5 or less % of the weight — it is — the polyacetal system resin constituent of resin (B1) which is the 0.01 - 0.7 weight section to the (Resin A) 100 weight section comparatively.

[Claim 9]

How to mix phenols (B1) 0.001 - 1 weight section, and/or amino acid (B-2) 0.001 - 10 weight section, and to manufacture a polyacetal system resin constituent to the polyacetal system (resin A) 100 weight section.

[Claim 10]

The Plastic solid formed with the constituent according to claim 1.

[Claim 11]

(1) The Plastic solid according to claim 10 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 2microper two g of a Plastic solid when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours. [of 1cm]

[Claim 12]

The Plastic solid according to claim 10 whose Plastic solid is at least one sort chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, medical components, and the components for photographs.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the Plastic solid formed in the polyacetal system resin constituent with which the formaldehyde yield was controlled and its manufacture approach, and a list with this constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal system resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life /makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification. It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal system resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal system resin is essentially easy to disassemble from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal system resin, thermal stability is raised and controlling generating of the formaldehyde from a fabrication process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product.

[0003]

In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, **** decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0004]

However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control disassembly of polyacetal system resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal system resin.

[0005]

As an antioxidant added by polyacetal system resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and specific nitrogen content compounds, such as a melamine or its derivative, a polyamide, and a polyacrylamide derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal system resin.

[0006]

By adding an antioxidant, alkylene urethane, and a urea to a polyacetal copolymer, the stability over heat and an oxidizing atmosphere is made to improve in JP,52-59646,A, and the polyacetal system resin constituent which does not produce coloring is indicated. However, it is difficult to still control generating of formaldehyde notably only by addition of an anti-oxidant and a urea.

[0007]

In order to improve the thermal stability of polyacetal, the constituent for shaping which carried out little combination of the ionicity salt of the low-molecular-weight copolymer of an alpha olefin and alpha and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid is indicated by the acetal polymer at JP,61-145245,A. Moreover, using cyanoguanidines and triazine is indicated as an amidine system stabilizer.

[0008]

The constituent for polyacetal shaping which added a hindered phenol, the metal salt of hydroxycarboxylic acid, lubricant, the nitrogen content thermostabilizer (amidine compounds, such as a melamine and cyanoguanidine), the nucleation agent, the antistatic agent, etc. to polyacetal system resin is indicated by JP,63-260949,A. By this reference, the resistance over yellowing under heating aging, a mechanical property, processing suitability, the stability over ultraviolet rays, and the resistance to are recording of static electricity are raised with said additive.

[0009]

However, by these reference, since an additive exudes from mold goods while it is difficult to control generating of formaldehyde sharply, although it can be improved by thermal stability, mechanical characteristics, fabrication nature, etc., it cannot add so much. [0010]

On the other hand, in order to improve the property of polyacetal system resin, combining with other ingredients is also considered. However, polyacetal system resin is extent with which other compatibility and compatibility with an ingredient are very small, for example, compatibility with novolak mold phenol resin is accepted to be in various polymers since it is high crystallinity (macromolecule collected works, Vol.48, No.7, pp.443-447 (Jul., 1991)). The biaxial extension polyoxymethylene film constituent which consists of the polyoxymethylene polymer 50 - the 99 weight sections, and novolak mold phenol resin 50 - 1 weight section is indicated by JP,5-98039,A. It is indicated that the constituent of a polyoxymethylene polymer / novolak mold phenol resin = 99 / 1 (weight ratio) is not enough as extension stability for this reference. However, in order to use comparatively much phenol resin in this constituent, it is difficult to make the property of a polyoxymethylene polymer discover effectively.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the purpose of this invention is to provide with a Plastic solid the polyacetal system resin constituent which can control generation of formaldehyde remarkably by little addition of an additive and its manufacture approach, and a list.

[0012]

Other purposes of this invention are to provide with a Plastic solid the polyacetal system resin constituent which can control extraction of an additive and its manufacture approach, and a list.

[0013]

The purpose of further others of this invention is to provide with a Plastic solid the resin constituent which can improve the thermal stability of polyacetal system resin, especially the melting stability at the time of fabrication and its manufacture approach, and a list.

[0014]

It improves the quality of a Plastic solid while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from a Plastic solid and the heat deterioration of a Plastic solid, even if another purpose of this invention is under a severe condition, and it is to provide with a Plastic solid the polyacetal system resin constituent which can improve a moldability and its manufacture approach, and a list.

[0015]

[Means for Solving the Problem]

They completed a header and this invention for the ability of formaldehyde generating from polyacetal system resin, or extraction of an additive to be controlled while they had improved thermal stability (especially melting stability at the time of fabrication), if this invention persons combined with little phenols and/or amino acid as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain said technical problem.

[0016]

That is, the polyacetal system resin constituent of this invention consists of phenols (B1) 0.001 as a formaldehyde scavenger — the 1 weight section, and/or the amino acid (B-2) 0.001 — 10 weight section to the polyacetal system (resin A) 100 weight section. Said phenols (B1) may be polyphenol, such as resin which has the aromatic series ring which has hydroxyls, such as novolak mold phenol system resin, phenol aralkyl system resin, and polyvinyl phenol system resin, in a principal chain or a side chain and catechins, and lignins. Said amino acid (B-2) may be the alpha-amino acid, beta-amino acid, gamma-amino acid, delta-amino acid, etc. An antioxidant, the heat-resistant stabilizer, the processing stabilizer, the weathering (light) stabilizer, the coloring agent, etc. may be further included in said resin constituent.

[0017]

The method of mixing said phenols (B1) 0.001 — 1 weight section, and/or amino acid (B-2) 0.001 — 10 weight section, and manufacturing a polyacetal system resin constituent is also included in this invention to the said (resin A) 100 weight section. Moreover, the Plastic solid formed with said constituent is also included in this invention.

[0018]

[Embodiment of the Invention]

[(A) polyacetal system resin]

Polyacetal system resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon (trademark)", etc.) containing a polyacetal homopolymer or polyoxymethylene, oxy-methylene units (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline (trademark)", the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU (trademark) 4010", etc.), and a comonomer unit are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical; etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal system resin whole, — receiving — 0.01–30–mol % — desirable — 0.03–20–mol % (for example, 0.05–18–mol %) — it can choose from the range of about 0.1–15 mol % still more preferably.

[0019]

Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be block copolymers (for example, JP,2-24307,B, the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU (trademark) LA", "TENAKKU LM (trademark) etc.", etc.) besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal system resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal system resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides, urethane-izing with an isocyanate compound, etherification, etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal system resin, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good. especially the molecular weight of polyacetal system resin is restricted — not having — for example, the weight average molecular weight 5,000–500,000 — it is 10,000 to about 400,000 preferably.

[0020]

Said polyacetal system resin can be manufactured by carrying out the polymerization of for example, aldehydes (for example, formaldehyde, a paraformaldehyde, an acetaldehyde, etc.), cyclic ether (for example, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, cyclohexene oxide, 1, 3-dioxolane, 1, 3-dioxane, etc.), annular formals (for example, a diethylene-glycol formal, a 1,4-butanediol formal, etc.), etc. As a copolymerization component, furthermore, alkyl or aryl glycidyl ether for example, methyl glycidyl ether and ethyl glycidyl ether — Phenyl glycidyl ether, naphthyl glycidyl ether, etc., Alkylene or polyoxy-alkylene-glycol diglycidyl ether for example, ethylene glycol diglycidyl ether and triethylene glycol diglycidyl ether — Butanediol diglycidyl ether etc. can also use alkyl or aryl glycidyl alcohol, cyclic ester (for example, beta propiolactone etc.), and vinyl compounds (for example, styrene, vinyl ether, etc.).

[0021]

[(B1) Phenols]

In this invention, the resin (phenol system resin) and polyphenol which have the aromatic series ring which has hydroxyl in a principal chain or a side chain are used as a formaldehyde scavenger or a generating inhibitor. as

phenol system resin — novolak mold phenol system resin, phenol aralkyl system resin, and denaturation phenol resin [— for example terpene phenol resin (for example, resin given in JP,7-292214,A —) The Yasuhara Chemical make, a trade name "YS poly star series", "my tea series", Rosin denaturation phenol resin, such as a product made from Arakawa Chemical industry, and a trade name "TAMANORU" (a resultant with polyhydric alcohol is also included), Unsaturated hydrocarbon compound denaturation phenol resin (for example) [dicyclopentadiene-phenol polymer] for example, JP,61-291616,A and JP,62-201922,A — Cyclopentadienes [such as phenol resin of a publication,]-phenol polymer] (the product made from Nippon Oil Chemistry, trade name "DPP-600M", etc.), polyvinyl phenol system resin, etc. are mentioned to JP,6-49181,A. As polyphenol, polyhydric phenols, bisphenols, tris phenols, catechins, and lignins are mentioned. These phenols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0022]

(Novolak mold phenol system resin)

As novolak mold phenol system resin, the novolak mold phenol system resin obtained from the reaction of phenols and aldehydes is mentioned.

[0023]

The phenol which the phenol and the C1-20 alkyl group (preferably C1-10 alkyl group) permuted as phenols, for example for example, xylenols, such as cresol, such as p- and m-cresol, and 3,5-xyleneol, — Ethylphenol, a propyl phenol, butylphenol, t-butylphenol, Octyl phenol, nonyl phenol, a dodecyl phenol, etc., A cyano phenol and polyhydric phenols (for example, resorcinol, a catechol, etc.) aryl phenols (for example, phenylphenol, benzylphenol, cumyl phenol, etc.), biphenol, and bisphenols (for example, biphenol etc.) [— for example 4 and 4'-isopropylidene diphenol (bisphenol A), 4, and 4'-methylene diphenol (bisphenol F),] and aminophenols (for example, aminophenol etc.), such as 4 and 4'-sulfonyl diphenol (bisphenol S), 4, and 4'-thiodiphenol, 4, and 4'-oxy-diphenol, can be illustrated. A phenol or an alkyl (one to C4 alkyl) phenol has especially a desirable phenol among these phenols. These phenols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0024]

As aldehydes, aliphatic series aldehydes (formaldehyde, an acetaldehyde, propionaldehyde, etc.), aromatic aldehyde (a benzaldehyde, a hydroxy benzaldehyde, phenylacetaldehyde, etc.), formaldehyde condensation products (a trioxane, paraformaldehyde, etc.), etc. can be illustrated, for example. An aliphatic series aldehyde, especially formaldehyde are desirable among these aldehydes. These aldehydes are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0025]

As novolak mold phenol system resin, high orthochromatic novolak mold phenol system resin (for example, orthochromatic /Para ratio are one or more resin) with much methylene association about orthochromatic etc. can be illustrated to novolak mold random phenol system resin with random methylene association, and a phenolic hydroxyl group to a phenolic hydroxyl group, for example.

[0026]

The condensation reaction of phenols and aldehydes is usually performed under existence of acid catalysts, such as inorganic acids (a hydrochloric acid, sulfuric acid, etc.) and organic acids (p-toluenesulfonic acid, oxalic acid, etc.), or nonexistence. It is about the former /latter =1 /0.6 to 1/1 comparatively (mole ratio) in phenols and aldehydes.

[0027]

Monomer loess resin and dimer loess resin with which residual (or isolation) phenols were reduced among these novolak mold phenol system resin are desirable. Moreover, it is desirable that neither unreacted formaldehyde nor a methylol radical is included substantially. An isolation monomer and the total content of a dikaryon (dimer) have 5 or less % of the weight of specifically still more preferably [especially] desirable novolak mold phenol system resin 10 or less % of the weight preferably 20 or less % of the weight. the content of an isolation monomer — usually — it is 0.1 or less % of the weight still more preferably 0.2 or less % of the weight preferably 0.3 or less % of the weight. Monomer loess resin or dimer loess resin can come to hand as the trade name "SUMIRAITOREJIN—53647" of Sumitomo DEYUREZU, Inc., "SUMIRAITOREJIN PR-NMD-100 series", "SUMIRAITOREJIN PR-NMD-200 series", etc. These novolak mold phenol system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0028]

especially the number average molecular weight of novolak mold phenol system resin is restricted — not having — 300-50000 — desirable — 300-10000 — it can choose from about 300 to 8000 range still more preferably. [for example,]

[0029]

(Phenol aralkyl system resin)

As phenol aralkyl system resin, phenol aralkyl resin, naphthol aralkyl resin, etc. which are obtained from a reaction with aralkyls, and phenols and naphthols are mentioned.

[0030]

As aralkyls, for example p-xylylene glycol, one to p-xylylene glycol C4 alkyl ether For example, (p-xylylene glycol wood ether, p-xylylene glycol diethylether), etc., Acyloxy aralkyls (for example, p-xylylene - alpha and alpha'-diacetate etc.) Aralkyl diols (for example, p-xylylene - alpha and alpha'-diol etc.) and aralkyl halide (for example, p-xylylene - alpha and alpha'-dichloride, p-xylylene - alpha and alpha'-dibromide etc.) can be illustrated. A xylylene glycol or the alkyl ether and acyloxy aralkyls, especially one to xylylene glycol C4 alkyl ether are desirable among these aralkyls. These aralkyls are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0031]

As phenols, a phenol or alkylphenol of instantiation, etc. and naphthols can be illustrated by the term of said novolak mold phenol system resin. A phenol, an alkyl (one to C4 alkyl) phenol, the naphthol of especially a phenol and a naphthol, etc. are desirable among these phenols. These phenols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0032]

The reaction with aralkyls and phenols is usually performed under existence of a catalyst or nonexistence. For example, as aralkyls, when aralkyl ether is used, it can react under existence of a catalyst, and when aralkyl halide is used, it can react under the nonexistence of a catalyst. As a catalyst, Friedel-Crafts catalysts, such as C1-4 alkyl-sulfuric-acid (dimethyl sulfate, diethyl sulfate, etc.) metallurgy group chlorides (tin chloride, aluminum chloride, etc.), can be illustrated, for example. aralkyls and phenols — comparatively (mole ratio) — the former /latter = 1 / 1 - 1/3 — it is about 1 / one to 1/2.5 preferably.

[0033]

Phenol aralkyl system resin can come to hand as a trade name "MIREKKUSU" (Mitsui Chemicals, Inc. make), "SUMIRAITOREJIN—54443" (product made from Sumitomo DEYURESU), or "Xylok" (product made from Albright&Wilson). Moreover, the aralkyl resin of a publication can also be mentioned to JP,2000-351822,A as desirable resin. These phenol aralkyl system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0034]

especially the number average molecular weight of phenol aralkyl system resin is restricted — not having — 300-50000 — desirable — 300-10000 — it can choose from about 300 to 8000 range still more preferably. [for example,]

[0035]

(Polyvinyl phenol system resin)

As polyvinyl phenol system resin, the copolymer of the independent or the copolymer or said aromatic series vinyl monomer, and other copolymeric monomers of the aromatic series vinyl monomer which has hydroxyl etc. is mentioned.

[0036]

As a hydroxyl content aromatic series vinyl monomer, a vinyl phenol, dihydroxy styrene, etc. can be illustrated, for example. These monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0037]

as a copolymeric monomer — acrylic (meta) monomer [— for example An acrylic acid, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester, such as butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) A hydroxyl content (meta) acrylic acid or its C1-18 alkyl ester, such as acrylic-acid 2-hydroxyethyl, (Meta) A glycidyl group content (meta) acrylic acid or its C1-18 alkyl ester, such as metaglycidyl acrylate, (Meta)], such as acrylamide and acrylonitrile (meta), and styrene (Meta) for example, styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene, and chloro styrene — multiple-valued carboxylic acids (a phthalic acid —), such as vinyl naphthalene and a vinyl cyclohexane maleimide (for example, N-C1-4 alkyl maleimide, such as maleimide and N-methyl maleimide, —), such as a maleic acid Dienes, such as N-aryl maleimide, such as N-phenyl maleimide for example, an isoprene, 1,3-butadiene, 1, and 4-hexadiene — a vinyl system monomer (for example, vinyl acetate —), such as a dicyclopentadiene Vinyl ketones, such as vinyl ester, such as propionic-acid vinyl, a methyl vinyl ketone, and a methyl isopropenyl ketone Nitrogen content vinyl monomers, such as vinyl ether, such as the vinyl isobutyl ether and vinyl methyl ether, N-vinylcarbazole, N-vinyl pyrrolidone, and N-vinyl imidazole, etc. can be illustrated. These copolymeric monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0038]

a hydroxyl content aromatic series vinyl monomer and a copolymeric monomer — comparatively (weight ratio) —

— the former /latter =10 /90 — desirable — 30 /70 — 100/0 — about 40 /60 to 100/0 still more preferably. [for example,]

[0039]

A vinyl phenol homopolymer (polyhydroxy styrene), a copolymer with an acrylic (meta) monomer especially p-vinyl phenol homopolymer, and a p-vinyl phenol-(meta) acrylic monomer copolymer are desirable among these polyvinyl phenol system resin. These polyvinyl phenol system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0040]

especially the number average molecular weight of vinyl phenol system resin is restricted — not having — 300-500000 — desirable — 400-300000 — it can choose from the range of 500 to 100000 (especially 500-50000) extent still more preferably. [for example,]

[0041]

(polyphenol)

As polyphenol, polyhydric phenols, bisphenols, catechins (a catechin, epicatechin, GAROKATEKIN, epigallocatechin, epicatechin gallate, epigallocatechin gallate, quercetin, a KEMUFE roll, myricetin, etc.: these can come to hand from TAIYO KAGAKU CO., LTD. as "SANFURABON series (HG, P, etc.)"), theanines, tannin, and lignins can be illustrated.

[0042]

As polyhydric phenols, trihydric phenol, such as dihydric phenols, such as catechol, resorcinol, hydroquinone, 2, and 6-dihydroxy naphthalene, pyrogallol, and phloroglucine, a phenol lignin, a gallic acid, etc. are mentioned.

[0043]

As bisphenols, for example 4 and 4-biphenol, 3, and 3-diphenyl -4, 4-dihydroxy biphenyl, Screw (4-hydroxyphenyl) methane, a screw (4-hydroxyphenyl) phenylmethane, Screw (4-hydroxyphenyl) naphthyl methane, screw (4-hydroxyphenyl) (4-isopropyl phenyl) methane, Screw (3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl) methane, screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, the 1-naphthyl -1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, The 1-phenyl -1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 2-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2-methyl -1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, 1-ethyl -1, 1-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3-chloro-4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3-fluoro-4-hydroxyphenyl) propane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 1, 4-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) pentane, 4-methyl -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) pentane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) hexane, 4 and 4-screw (4-hydroxyphenyl) heptane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) nonane, Dihydroxydiarylalkane groups, such as the 1, 10-screw (4-hydroxyphenyl) Deccan, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoropropane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-screw (3, 5-dichloro 4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclo decane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - dihydroxy diaryl cycloalkane; 1, such as a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane, 4-screw (4-hydroxyphenyl isopropyl) benzene, etc. a dihydroxy arylated alkyl benzens; screw A sulfone, a screw (3, 5-dimethyl 4-hydroxyphenyl) sulfone, (4-hydroxyphenyl) Dihydroxy diaryl sulfones, such as a screw (3-chloro-4-hydroxyphenyl) sulfone; The screw (4-hydroxyphenyl) ether, Dihydroxy diaryl ether, such as the screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) ether; A 4 and 4'-dihydroxy benzophenone, Dihydroxy diaryl ketones, such as a 3, 3', 5, 5'-tetramethyl-4, and 4'-dihydroxy benzophenone; A screw (4-hydroxyphenyl) sulfide, A screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) sulfide, A screw 3 — dihydroxydiphenyl; dihydroxy diaryl sulfides [such as a 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl sulfide,]; — dihydroxy diaryl sulfoxides [such as a screw (4-hydroxyphenyl) sulfoxide,]; — 4 and 4'-dihydroxydiphenyl etc. Dihydroxy diaryl fluorenes, such as 9 and 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, can be mentioned.

[0044]

As other polyphenol, for example Moreover, a 2, 4, and 4'-trihydroxy benzophenone, A 2, 2', 4, and 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2 and 4, 4'-trihydroxy phenyl ether, A 2, 2', 4, and 4'-tetrahydroxyphenyl ether, 2 and 4, and 4'-trihydroxy diphenyl-2-propane, 2 and 2'-screw (2, 4-dihydroxy phenyl) propane, 2, 2', 4, and 4'-tetrahydroxy diphenylmethane, 2, 4, and 4'-trihydroxy diphenylmethane, 1-[alpha-methyl-alpha-(4'-dihydroxy phenyl) ethyl]-3-[alpha' and alpha'-screw (4"-hydroxyphenyl) ethyl] benzene, 1-[alpha-methyl-alpha-(4'-dihydroxy phenyl) ethyl]-4-[alpha' and alpha'-screw (4"-hydroxyphenyl) ethyl] benzene, alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3, 5-triisopropyl benzene, 2, 6-screw (2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methyl phenol, 4, 6-dimethyl - 2, 4, a 6-tris (4-hydroxyphenyl)-2-heptene, 4, 6-dimethyl - 2, 4, a 6-tris (4-hydroxyphenyl)-2-heptane, 1, 3, 5-tris (4-hydroxyphenyl) benzene, 1 and 1, 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 2 and 2-screw [4 and

4-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexyl] propane, 2, a 6-screw (2-hydroxy-5-isopropyl benzyl)-4-isopropyl phenol, Screw [2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-5-methylphenyl] methane, Screw [2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-isopropyl benzyl)-5-methylphenyl] methane, Tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, a tris (4-hydroxyphenyl) phenylmethane, 2', 4', 7-trihydroxy flavan, 2 and 4, 4-trimethyl-2', 4', 7-trihydroxy flavan, 1, 3-screw (2, 4-dihydroxy phenyl isopropyl) benzene, tris (4-hydroxyphenyl)-amyl-s-triazine, tris (4-hydroxybenzyl) isocyanurate, etc. can be illustrated.

[0045]

These phenols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0046]

[(B-2) amino acid]

Moreover, in this invention, amino acid is used as a formaldehyde scavenger or a generating inhibitor. As amino acid, the alpha-amino acid, beta-amino acid, gamma-amino acid, delta-amino acid, etc. can be illustrated.

[0047]

(Alpha-amino acid)

as the alpha-amino acid — monoamino monocarboxylic acid (a glycine and an alanine —) A valine, a norvaline, a leucine, a norleucine, an isoleucine, a phenylalanine, A tyrosin, diiodotyrosine, surrinamine, a threonine, a serine, a proline, A hydroxyproline, a tryptophan, a methionine, a cystine, a cysteine, Citrulline, alpha-aminobutyric acid, hexahydro picolinic acid, a theanine, etc., Monoamino dicarboxylic acid and diamino monocarboxylic acid (an aspartic acid, glutamic acid, an asparagine, a glutamine, a hexahydro dipicolinic acid, hexahydro quinolinic acid, etc.) (a lysine, hydroxylysine, an arginine, histidine, etc.) can be illustrated.

[0048]

(beta-, gamma-, delta-amino acid)

As beta-amino acid, gamma-amino acid, and delta-amino acid, the beta-alanine, beta-aminobutyric acid, hexahydro cinchomeric acid, gamma-aminobutyric acid, a delta-amino-n-valeric acid, etc. can be illustrated.

[0049]

These amino acid may be any of D-object, L-object, and DL-object, and a cull BORUKISHIRU radical also contains metal chlorination (an alkali-metal salt, alkaline earth metal salt, etc.), amidation, hydrazide-izing, and the esterified amino acid (methyl ester, ethyl ester, etc.) derivative further.

[0050]

Furthermore, amino acid may be supported by porous matter (silica gel, an alumina, a titania, a zirconia, sepiolite, a smectite, a palygorskite, imogolite, a zeolite, activated carbon, etc.), and inclusion may be carried out to clathrate compounds (alpha-, beta-, gamma-, delta-cyclodextrin, etc.).

[0051]

These amino acid is independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0052]

the rate of phenols (B1) — for example, the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.001 — 1 weight section — desirable — the 0.01 — 0.7 weight section — it is 0.03 — 0.5 weight section (especially 0.05 — 0.5 weight section) extent still more preferably. moreover, the rate of amino acid (B-2) — for example, the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.001 — 10 weight section — desirable — 0.01 — 5 weight section — it is 0.03 — 3 weight section (especially 0.05 — 1 weight section) extent still more preferably. In this invention, generating of formaldehyde and extraction of an additive can be controlled only by using little phenols and/or amino acid. Moreover, since there are few rates of phenols and amino acid, the property of polyacetal system resin (A) does not fall, either.

[0053]

[Additive]

Additives, such as an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weathering (light) stabilizer, and a coloring agent, may also be included in the resin constituent of this invention. These additives are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0054]

(Antioxidant)

For example, a phenol system, an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0055]

As a phenolic antioxidant, hindered phenols For example, 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol) 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1, 3, 5-trimethyl-2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-

butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenyl) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), etc. are mentioned.

[0056]

As an amine system antioxidant, it is hindered amine, for example, 4-methoxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGISA rate, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) ethane, Phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl-1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl-1, 4-phenylenediamine, etc. are mentioned.

[0057]

As a Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butylphenyl) phosphite, screw (2-t-butylphenyl) phenyl phosphite and tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, etc. are mentioned.

[0058]

As a hydroquinone system anti-oxidant, 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is mentioned and it is 6-ethoxy as a quinoline system anti-oxidant, for example. —It is 2, 2, and 4-trimethyl. —A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is mentioned and dilauryl thiodipropionate etc. is mentioned as a sulfur system anti-oxidant, for example.

[0059]

These antioxidants are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. it was chosen from hindered phenols and hindered amine among these antioxidants — at least — a kind — especially — hindered phenols [— for example A C2-10 alkylene diol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate], JI or a TORIOKISHI C2-4 alkylene diol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate], C — triol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate] C4-8 alkylene tetra-all tetrakis [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate]] etc. is desirable three to 8 alkylene.

[0060]

the rate of an antioxidant — the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.01 – 5 weight section — desirable — the 0.05 – 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 – 1 weight section extent still more preferably.

[0061]

phenols (B1) and/or amino acid (B-2), and an antioxidant — comparatively (weight ratio) — the former /latter =99 /1 – 10/90 — desirable — 95 /5 – 30/70 — it is about 90 /ten to 50/50 still more preferably.

[0062]

(Heat-resistant stabilizer)

(a) basicity nitrogen content compound, (b) organic carboxylic-acid metal salt, (c) alkali or an alkaline-earth-metal compound, the (d) hydrotalcite, the (e) zeolite, etc. are contained in a heat-resistant stabilizer.

[0063]

(a) Basic nitrogen content compound

A low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin) are contained in a basic nitrogen content compound.

[0064]

as a low molecular weight compound — for example, fatty amines (monoethanolamine —) aromatic amine (o, m, and para toluidine —), such as diethanolamine Aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as o, m, and p-phenylene diamine, o, m, p-aminobenzoic acid, o and m, ethyl p-aminobenzoate, etc., an amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, —) hydrazines, such as o, m, and p-amino benzamide, or the derivative (a hydrazine —) of those Amino triazine [guanamines, such as hydrazides, such as a hydrazone and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide, Acetoguanamine, benzoguanamine, SAKUSHINO guanamine, AJIPO guanamine, Phtalo guanamine, CTU-guanamine, 2, 4-diamino-6-[2'-methyl imidazolyl-(1')]—ethyl-s-triazine, 2 4-diamino-6-[2'-undecyl imidazolyl-(1')]—ethyl-s-triazine, 2 4-diamino-6-[2'-ethyl-4'-methyl imidazolyl-(1')]—ethyl-s-triazine, The guanamines or those derivatives, the melamine, or its derivative (MERAMU) of ** [Melamine;] and uracils, such as melamine condensates, such as MEREMU and a melon, or the derivative (a uracil —) of those Cytosines, such as a uridine, or the derivative of those (a cytosine, cytidine, etc.), Guanidine or its derivative (un-annular guanidine, such as guanidine and cyanoguanidine; annular guanidine, such as a creatinine etc.), A urea or its derivative [biuret, BIUREA, an ethylene urea, an acetylene urea, The condensation product of iso butylidene diurea, clo dust DIN diurea, a urea, and formaldehyde, hydantoin and a permutation hydantoin derivative (1-methyl hydantoin —) Monochrome

or JI C1-4 alkylation object; 5-phenylhydantoin, such as 5-propyl hydantoin and 5-dimethylhydantoin, Alkyl aryl substitution products, such as aryl substitution product 5-methyl-5-phenylhydantoin, such as 5 and 5-diphenylhydantoin, etc., allantoin and a permutation allantoin derivative (for example, monochrome, JI, or a Tori C1-4 alkylation object —) The metal salt of allantoins, such as an aryl substitution product, (salt with periodic-table 3B group metals, such as allantoin dihydroxy aluminum, etc.),], such as resultants (allantoin formaldehyde adduct etc.) of allantoin and an aldehyde compound, a compound of allantoin and an imidazole compound, and organic-acid salts (allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate etc.), etc. can be illustrated.

[0065]

the amino resin (guanamine resin —) generated by the reaction with formaldehyde as nitrogen content resin, for example Condensation resin, such as melamine resin and guanidine resin; Benzoguanamine-melamine resin, aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), such as copolycondensation resin, such as aromatic series polyamine-melamine resin, and polyamide resin [— for example Nylon 3 (Pori beta-alanine), Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 610, nylon 6-11, Nylon 612, nylon 6-66-610, and nylon 6-66-612 grade is independent. Or a copolymerization polyamide;], such as a permutation polyamide which has a methylol radical and an alkoxy methyl group, Polyester amide, polyamidoimide, polyurethane, polyacrylamide, The copolymer of the copolymer of Pori (N-vinyl formamide), N-vinyl formamide, and other vinyl monomers, Pori (N-vinyl carboxylic amide), N-vinyl carboxylic amide, and other vinyl monomers etc. can be illustrated.

[0066]

These basic nitrogen content compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. the guanamines (AJIPO guanamine —) among these basic nitrogen content compounds Melamines, such as CTU-guanamine, or derivative [especially a melamine, or a melamine condensate (MERAMU)], such as MEREMU, a guanidine derivative (cyanoguanidine, creatinine, etc.), The condensation product of urea derivative [BIUREA, a urea, and formaldehyde, allantoin, Metal salt [of allantoin] (allantoin dihydroxy aluminum etc.)] and nitrogen content resin [amino resin (amino resin, such as melamine resin and melamine-formaldehyde resin; bridge formation amino resin, such as bridge formation melamine resin etc.), polyamide resin], etc. are desirable.

[0067]

(b) Organic carboxylic-acid metal salt

As an organic carboxylic-acid metal salt, the salt of an organic carboxylic acid and metals (alkali metal, such as Li, Na, and K; transition metals, such as alkaline-earth-metal Zn, such as Mg and calcium, etc.) is mentioned.

[0068]

Saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid, the polymer of partial saturation aliphatic carboxylic acid, etc. are contained in an organic carboxylic acid. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl.

[0069]

as saturation aliphatic carboxylic acid — saturation C1-34 monocarboxylic acid (an acetic acid —) A propionic acid, butanoic acid, an isobutyric acid, a valeric acid, an isovaleric acid, a pivalic acid, a caproic acid, A caprylic acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, pentadecyl acid, A palmitic acid, stearin acid, arachin acid, behenic acid, a montanoic acid, etc., saturation C2-30 dicarboxylic acid (oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, and a glutaric acid —) An adipic acid, a pimelic acid, cork acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, tetradecanedioic acid, TAPUSHIA acids, these oxy acid (a glycolic acid, a lactic acid, a glyceric acid, hydroxybutyric acid, a citric acid, 12-hydroxy stearin acid, etc.), etc. can be illustrated.

[0070]

As partial saturation aliphatic carboxylic acid, partial saturation C3-34 monocarboxylic-acid [(meta) acrylic-acid, crotonic-acid, isocrotonic acid, myristoleic-acid, palmitoleic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic-acid, arachidonic-acid, erucic-acid, etc. partial saturation] C4-30 dicarboxylic acid (a maleic acid, a fumaric acid, decene diacid, dodecen diacid, etc.), these oxy acid (PUROPI all acid etc.), etc. can be illustrated.

[0071]

As a polymer of partial saturation aliphatic carboxylic acid, polymerization nature unsaturated-carboxylic-acid [alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, for example, polymerization nature partial saturation monocarboxylic acid, such as an acrylic acid (meta), and a polymerization nature partial saturation multiple-valued carboxylic acid (an itaconic acid —) The copolymer of], such as an acid anhydride or monoester of said multiple-valued carboxylic acids, such as a maleic acid and a fumaric acid, (mono-C1-10 alkyl ester, such as maleic-acid monoethyl etc.), and olefins (two to alpha-C 10 olefins, such as ethylene and a propylene etc.) etc. is mentioned.

[0072]

These organic carboxylic-acid metal salts are independent, or they can be used, combining them two or more

sorts. Alkaline earth metal organic carboxylate (calcium acetate, calcium citrate, magnesium stearate, 12-hydroxy calcium stearate, etc.), its other resin (resin by which a part of carboxyl group [at least] contained in the copolymer of said polymerization nature partial saturation multiple-valued carboxylic acid and olefin is neutralized with the ion of said metal), etc. are desirable among these organic carboxylic-acid metal salts. Said ionomer resin is marketed as A-CACLYN (Allied-Signal, Inc. make), Hy Milan (the Mitsui DEYUPON poly chemical company make), Surlyn (Du Pont make), etc., for example.

[0073]

(c) Alkali or an alkaline-earth-metal compound

Metallic oxides (CaO, MgO, etc.), a metal hydroxide [calcium (OH)₂ and Mg(OH)₂ grade], a metal inorganic-acid salt [a metal carbonate (Na₂ CO₃, K₂ CO₃, CaCO₃, MgCO₃ grade), metal borates (calcium₃(PO₄)₂ etc.), metallic phosphate (Mg₃(BO₃)₂ etc.), etc.], etc. are contained in alkali or an alkaline-earth-metal compound. These metallic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. A metallic oxide and a metal hydroxide especially an alkaline-earth-metal oxide, and an alkaline-earth-metal hydroxide are desirable among these metallic compounds.

[0074]

(d) Hydrotalcite

As a hydrotalcite, the hydrotalcites, for example, the hydrotalcite compound expressed with the following formula, indicated by JP,60-1241,A, JP,9-59475,A, etc. can be used.

[0075]

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]_x[An^{-x/n}mH_2O]_x -$$

M²⁺ shows divalent metal ion, such as Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, and Co²⁺, among [type, and M³⁺ shows trivalent metal ion, such as aluminum³⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺. An⁻ shows the anion of n * (especially divalent [univalent or divalent]), such as CO₃²⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, and SO₄²⁻. It is] whose x is 0 < x < 0.5 and whose m is 0 < m < 1.

A hydrotalcite is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. In addition, the hydrotalcite is available from Consonance Chemical industry as "DHT-4A", "DHT-4A-2", a "ARUKA mizer", etc.

[0076]

(e) Zeolite

Especially as a zeolite, although not restricted, the zeolite [the zeolites (A mold, an X type, Y mold, an L type and a ZSM mold zeolite, a mordenite mold zeolite; natural zeolite, such as chavazite, mordenite, and faujasite etc.) whose smallest unit cels are the crystalline aluminosilicates of alkali and/or alkaline earth metal] indicated by JP,7-62142,A can be used, for example.

[0077]

A zeolite is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The X type zeolite as ["ZEORAMU A-3", "ZEORAMU A-4", "ZEORAMU A-5", etc.] and of "ZEORAMU F-9" and Y mold zeolite is [A mold zeolite] in addition, available from TOSOH CORP. as "HSZ-320NAA" etc.

[0078]

A heat-resistant stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the heat-resistant stabilizer was chosen from the aforementioned (a) component and the - (e) component (aforementioned [b]) - if it uses combining a kind at least, it is little and heat-resistant stability can also be given.

[0079]

the rate of a heat-resistant stabilizer — for example, the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.001 — 10 weight section — desirable — 0.001 — 5 weight section — it can choose from the range of 0.01 — 2 weight section extent still more preferably. (a) a component — [— (— b —) — (— e —) —] — a component — combining — using — a case — both — a rate — (— a —) — / — [— (— b —) — (— e —) —] — = — 90 — / — ten — ten — / — 90 — it is about 70 / 30 to 30 / 70 preferably.

[0080]

phenols (B 1) and/or amino acid (B-2), and a heat-resistant stabilizer — comparatively (weight ratio) — the former /latter = 99 / 1 — 10 / 90 — desirable — 95 / 5 — 30 / 70 — it is about 90 / ten to 50 / 50 still more preferably.

[0081]

(Processing stabilizer)

As a processing stabilizer, (a) long chain fatty acid or its derivative, (b) polyoxy alkylene glycol, (c) silicone system compound, and (d) waxes are mentioned.

[0082]

(a) Long chain fatty acid or its derivative

Long chain fatty acid may be saturated fatty acid, and may be unsaturated fatty acid. Moreover, some hydrogen atoms can use what was permuted by substituents, such as hydroxyl. As such long chain fatty acid, a with a

carbon numbers of ten or more univalent or divalent fatty acid, For example, a saturated fatty acid [capric acid of with a carbon numbers of ten or more monovalence, a lauric acid, A myristic acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, stearin acid, arachin acid,], such as ten to C34 saturated fatty acid (preferably ten to C28 saturated fatty acid), such as behenic acid and a montanoic acid, The unsaturated fatty acid [oleic acid of with a carbon numbers of ten or more monovalence, linolic acid, a linolenic acid,], such as ten to C34 unsaturated fatty acid (preferably ten to C28 saturated fatty acid), such as an arachidonic acid and an erucic acid, The fatty-acid (dibasicity fatty acid) [sebacic acid of with a carbon numbers of ten or more bivalence, dodecane diacid,], such as ten to C30 unsaturated fatty acid (preferably ten to C20 unsaturated fatty acid of bivalence) of bivalence, such as ten to C30 saturated fatty acid (preferably ten to C20 saturated fatty acid of bivalence) of bivalence, such as tetradecanedioic acid and a hexadecane diacid acid, decene diacid, and dodecen diacid, can be illustrated. The fatty acids (for example, ten to hydroxy saturation C28 fatty acids, such as 12-hydroxy stearin acid etc.) which have one or more hydroxyls in intramolecular are also contained in said fatty acid. These fatty acids are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0083]

Fatty acid ester, a fatty-acid amide, etc. are contained in the derivative of long chain fatty acid. As long-chain-fatty-acid ester, especially the structure is not restricted, but both the shape of a straight chain and the letter fatty acid ester of branching can be used, and the ester (ester which has one or more ester bonds, such as monoester, diester, and triester) of long chain fatty acid and alcohol is mentioned. The alcohol which constitutes long-chain-fatty-acid ester has desirable polyhydric alcohol, although especially the class is not restricted. as polyhydric alcohol — a carbon number — two to about eight — desirable — about two to six polyhydric alcohol, or its polymer, for example, alkylene glycol [, — for example Diols, such as], such as two to C8 alkylene glycol (preferably two to C6 alkylene glycol), such as ethylene glycol, a diethylene glycol, and propylene glycol Triol, such as a glycerol, trimethylol propane, or these derivatives Tetra-ol, such as pentaerythritol, sorbitan, or these derivatives And independent or copolymers of these polyhydric alcohol (for example, independent or the copolymer of polyoxy alkylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, polyglycerin, etc.) etc. can be illustrated. The average degree of polymerization of said polyalkylene glycol is two to 400 (for example, 2-300) extent, its 16 or more (20 to about [for example,] 200) average degree of polymerization is [two (for example, 2-500) or more] preferably desirable, and such a polyalkylene glycol is suitably used as ester with a with a carbon numbers of 12 or more fatty acid. The average degree of polymerization of desirable polyhydric alcohol is two or more polyalkylene glycols. These polyhydric alcohol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0084]

As an example of such fatty acid ester, ethylene glycol distearic acid ester, Glycerol monostearin acid ester, glycerol tripalmitin acid ester, Polyglycerin tristearin acid ester, trimethylol propane mono-palmitic-acid ester, Pentaerythritol mono-undecylic acid ester, sorbitan monostearin acid ester, The mono-laurate of polyalkylene glycols (a polyethylene glycol, polypropylene glycol, etc.), Monopalmitate, monostearate, a JIRAU rate, dipalmitate, distearate, dibehenate, JIMONTANETO, diolate, a JIRINO rate, etc. are mentioned. These fatty acid ester is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0085]

As a fatty-acid amide, the acid amides (the monoamide, bis-amide, etc.) of said long chain fatty acid (long chain fatty acid of monovalence or bivalence) and amines, such as monoamine, diamine, and polyamine, can be used. As monoamide, the 2nd class acid amide of saturation, such as the 1st class acid amide of unsaturated fatty acid, such as the 1st class acid amide of saturated fatty acid, such as a capric-acid amide, a lauric-acid amide, a myristic-acid amide, a palmitic-acid amide, octadecanamide, an arachin acid amide, a behenic acid amide, and a montanoic acid amide, and oleic amide, stearyl octadecanamide, and stearyl oleic amide, and/or unsaturated fatty acid, and monoamine etc. can be illustrated, for example. A bis-amide is desirable among these fatty-acid amides. The bis-amide of C1-6 alkylene diamine (especially C1-2 alkylene diamine) and said fatty acid etc. is contained in a bis-amide. As the example An ethylenediamine-distearic acid amide (ethylene-bis-stearyl amide), A hexamethylenediamine-distearic acid amide, an ethylenediamine-JIOREIN acid amide, Ethylene diamin-dierucic acid amide etc. is mentioned and the bis-amide which has the structure which an acyl group which is further different to the amine part of alkylene diamines, such as ethylenediamine-(octadecanamide) oleic amide, combined can be used. As for the fatty acid which constitutes an acid amide, in said acid amide, it is desirable that it is saturated fatty acid. These fatty-acid amides are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0086]

(b) Polyoxy alkylene glycol

The homopolymer of alkylene glycol [for example, C2-6 alkylene glycol (preferably two to C4 alkylene glycol),

such as ethylene glycol, propylene glycol, and tetramethylene glycol, etc.], copolymers, those derivatives, etc. are contained in polyoxy alkylene glycol. As an example, poly C 2-6 oxy-alkylene glycol (preferably poly C 2-4 oxy-alkylene glycol), such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, polyoxyethylene-polyoxypropylene copolymers (random or block copolymer), polyoxyethylene polyoxypropylene glyceryl ether, the polyoxyethylene polyoxypropylene monobutyl ether, etc. are mentioned.

[0087]

These polyoxy alkylene glycol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The polymer which has an oxyethylene unit among these polyoxy alkylene glycol, for example, a polyethylene glycol, polyoxyethylene polyoxypropylene copolymers, those derivatives, etc. are desirable. moreover, the number average molecular weight of said polyoxy alkylene glycol — 1×10^3 to 1×10^6 (for example, 1×10^3 to 5×10^5) — it is 2×10^3 to 1×10^5 (for example, 2×10^3 to 5×10^4) extent preferably.

[0088]

(c) Silicone system compound

The ORGANO (Pori) siloxane etc. is contained in a silicone system compound. (Pori) As an ORGANO siloxane, MONOO luanot siloxanes, such as dialkyl siloxanes (for example, dimethylsiloxane etc.), alkyl aryl siloxanes (for example, phenylmethyl siloxane etc.), and diaryl siloxanes (for example, diphenyl siloxane etc.), these homopolymers (for example, poly dimethylsiloxane, a polyphenyl methyl siloxane, etc.), or a copolymer can be illustrated. Moreover, the denaturation (Pori) ORGANO siloxane (for example, denaturation silicone) which has substituents, such as an epoxy group, hydroxyl, a carboxyl group, an amino group, and a ether group, in a molecule end or a principal chain is contained in the ORGANO (Pori) siloxane. These silicone system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0089]

(d) Waxes

A polyolefine system wax etc. is contained in waxes. As a polyolefine system wax, olefine copolymer waxes, such as poly C 2-4 olefine system waxes, such as polyethylene wax and a polypropylene wax, and an ethylene copolymer wax, can be illustrated, and such partial oxidation objects or mixture etc. are contained. an olefine copolymer — for example, an olefine (ethylene and a propylene —) 1-butene, 2-butene, isobutene, a 3-methyl-1-butene, a 4-methyl-1-butene, A 2-methyl-2-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, A 2 and 3-dimethyl-2-butene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, Copolymers, such as alpha olefins, such as 1-decene and 1-dodecen, and the monomer in which these olefins and copolymerization are possible, For example, unsaturated carboxylic acid or its acid anhydride [a maleic anhydride, an acrylic acid (meta), etc.], An acrylic ester [(meta) methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), (Meta) (Meta) A copolymer with polymerization nature monomers, such as], such as acrylic-acid (meta) C1-10 alkyl (preferably one to C4 alkyl) ester, such as acrylic-acid propyl, butyl acrylate (meta), and 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc. is mentioned. Moreover, a random copolymer, a block copolymer, or a graft copolymer is contained in these copolymers. An olefine copolymer wax is usually a copolymer with a kind of monomer chosen from ethylene, and other olefins and polymerization nature monomers at least.

[0090]

These waxes are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Polyethylene wax is desirable among these waxes. the number average molecular weight of waxes — 100-20000 — desirable — 500-15000 — it is 1000 to about 12000 still more preferably.

[0091]

A processing stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the rate of a processing stabilizer — the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.01 - 10 weight section — desirable — 0.03 - 5 weight section (for example, 0.05 - 3 weight section) extent — it is 0.05 - 2 weight section extent especially.

[0092]

(Weathering (light) stabilizer)

As a weathering (light) stabilizer, (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate system compound, (d) cyanoacrylate system compound, (e) oxalic acid anilide system compound, (f) hindered amine system compound, etc. are mentioned.

[0093]

(a) Benzotriazol system compound

As a benzotriazol system compound, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G -butylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-amyl phenyl) benzotriazol, 2- The benzotriazols which have hydroxyls, such as benzotriazol, and an alkyl (one to C6 alkyl) radical permutation aryl group; (2'-hydroxy - 3' and 5'-G isoamyl phenyl) 2-[2'-hydroxy - 3' and 5'-screw alpha — The benzotriazols which have

hydroxyls, such as alpha-dimethylbenzyl phenyl] benzotriazol, and an aralkyl (aryl) radical permutation aryl group; Hydroxyls, such as 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol And the benzotriazols which have an alkoxy (C1-12 alkoxy) radical permutation aryl group are mentioned. These benzotriazol compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. They are the benzotriazols which have hydroxyl and a C3-6 alkyl-group permutation C6-10 aryl (especially phenyl) radical among these benzotriazol system compounds, and the benzotriazols which have hydroxyl and a C6-10 aryl-C1-6 alkyl (especially one to phenyl-C4 alkyl) radical permutation aryl group in a list.

[0094]

(b) Benzophenone system compound

As a benzophenone system compound Two or more hydroxyls The benzophenones (hydroxyl and hydroxyl permutation aryl, or aralkyl radicals, such as 2 and 4-dihydroxy benzophenone) which it has [, such as J1 thru/or a tetrapod hydroxy benzophenone 2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone,] ; such as benzophenones which it has, — the benzophenones (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone —) which have hydroxyl and an alkoxy (C1-16 alkoxy) radical 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, a 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone, etc. — etc. — it is mentioned. These benzophenone compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. The benzophenones which have a hydroxyl permutation C6-10 aryl (or one to C6-10 aryl-C4 alkyl) radical with hydroxyl among these benzophenone system compounds, and the benzophenones which have hydroxyl permutation phenyl-C1-2 alkyl group with hydroxyl especially are desirable.

[0095]

(c) Aromatic series benzoate system compound

As an aromatic series benzoate system compound, alkyl aryl SARISHI rates, such as a p-t-buthylphenyl SARISHI rate and p-octyl phenyl SARISHI rate, are mentioned. An aromatic series benzoate compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0096]

(d) Cyanoacrylate system compound

As a cyanoacrylate system compound, it is 2-ethylhexyl-2-cyano. — It is 3 and 3-diphenyl acrylate and ethyl-2-cyano. — Cyano group content diaryl acrylate, such as 3 and 3-diphenyl acrylate, is mentioned. A cyanoacrylate system compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0097]

(e) Oxalic acid anilide system compound

The oxalic acid diamides which have the aryl group which may be permuted on nitrogen atoms, such as N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-5-t-buthylphenyl) oxalic acid diamide and N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-phenyl) oxalic acid diamide, as an oxalic acid anilide system compound are mentioned. An oxalic acid anilide compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0098]

(f) Hindered amine system compound

The piperidine derivative which has a steric hindrance nature machine as a hindered amine system compound, For example, ester group content piperidine derivative [4-acetoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy - 2, 2, 6, Aliphatic series acyloxy piperidines (C2-20 aliphatic-series acyloxy-tetramethylpiperidine etc.), such as 6-tetramethylpiperidine; 4-benzoyloxy - Aromatic series acyloxy piperidines, such as 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine ; A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGIZA rate, (C7-11 aromatic-series acyloxy-tetramethylpiperidine etc.) Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, A screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, A screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) aliphatic series J1 [, such as sebacate], tricarboxylic acid-screw, or tris piperidyl ester (C2-20 aliphatic-series dicarboxylic acid-bis-piperidyl ester etc.); — a screw (2, 2, and 6 —) 6-tetramethyl-4-piperidyl terephthalate, Tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) benzene - Aromatic series J1 a tetracarboxylic acid-screw thru/or tetrakis piperidyl ester (), such as 1, 3, and 5-TORIKARUBOKISHI rate [aromatic series J1 or] [tricarboxylic acid-screw] or tris piperidyl ester etc. — etc. —] — Ether group content piperidine derivative [4-methoxy - C1-10 alkoxy piperidines (C1-6 alkoxy-tetramethylpiperidine etc.) 4-cyclohexyloxy, such as 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine - 2, 2, 6, C5-8 cycloalkyloxy-piperidines, such as 6-tetramethylpiperidine; The 4-phenoxy -2, aryloxy piperidine; 4-benzyloxy, such as 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, —; 1 and 2-screws (2, 2, and 6 —), such as C6-10 aryl-C1-4 alkyloxy-piperidines, such as -2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine], such as alkylene dioxy bis-piperidines (C1-10 alkylene dioxy-bis-piperidine etc.), such as 6-tetramethyl-4-piperidyloxy ethane, Amide group content

piperidine derivative [4-(Phenylcarbamoyloxy)-2,6-Carbamoyloxy piperidine] such as 6-tetramethylpiperidine], such as carbamoyloxy permutation alkylene dioxy-bis-piperidines, such as the screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) hexamethylene-1 and 6-dicarbamate, etc. is mentioned. Moreover, the piperidine derivative polycondensation object (succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object etc.) of the amount of giant molecules etc. is contained. These hindered amine system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0099]

An ester group content piperidine derivative especially aliphatic-carboxylic-acid piperidyl ester (preferably C2-16 aliphatic-series dicarboxylic acid-bis-piperidyl ester, still more preferably C6-14 aliphatic-series dicarboxylic acid-bis-tetramethyl piperidyl ester etc.), aromatic series J1, a tricarboxylic acid-screw, or tris piperidyl ester is desirable among these hindered amine system compounds.

[0100]

A weathering (light) stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the rate of a weathering (light) stabilizer — the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section — desirable — 0.01 — 2 weight section — it is 0.1 — 2 weight section extent still more preferably. Moreover, it is desirable that uses a kind together at least in having been chosen from weathering (light) *****, the (f) component, and other (a) — (e) components, and it is desirable to use together (a) benzotriazol system compound and (f) hindered amine system compound especially. in this case, (f) component and [(a) — (e) —] — a component — comparatively (weight ratio) — the former /latter = 0 /100 — 80/20 — desirable — 10 /90 — 70/30 — it is about 20 /80 to 60/40 still more preferably.

[0101]

(Coloring agent)

Various colors or a pigment can be used as a coloring agent. The solvent color of a color is desirable and an azo system color, an anthraquinone system color, a phthalocyanine system color, or a naphthoquinone system color is mentioned. About a pigment, both an inorganic pigment and an organic pigment can be used.

[0102]

As an inorganic pigment, a titanium system pigment, a zinc system pigment, carbon black (furnace black, channel black, acetylene black, KETCHIEN black, etc.), an iron system pigment, a molybdenum system pigment, a cadmium system pigment, a lead system pigment, a cobalt system pigment, an aluminum system pigment, etc. can be illustrated.

[0103]

As an organic pigment, azo pigment, the Anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, the Quinacridone system pigment, a perylene system pigment, a peri non system pigment, isoindole pigment, a dioxazine system pigment, or the Indanthrene system pigment can be illustrated.

[0104]

A coloring agent is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. If the high coloring agent [carbon black, a titanium white (titanium oxide), phthalocyanine pigment, and a perylene system pigment] of an optical shielding effect, especially carbon black are used among these coloring agents, weatherability (light) nature can be improved.

[0105]

the rate of a coloring agent — for example, the polyacetal system (resin A) 100 weight section — receiving — 0 — 5 weight section (for example, 0.01 — 5 weight section) — desirable — 0.1 — 4 weight section — it is 0.1 — 2 weight section extent still more preferably.

[0106]

(Other additives)

In the polyacetal system resin constituent of this invention, if needed, it may be independent, or the additive of common use, for example, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a sliding nature amelioration agent, a shock-proof amelioration agent, a flame retarder, a surfactant, perfume, various polymers (for example, olefin system resin, polyester system resin, urethane system resin, etc.), two or more sorts of bulking agents, etc. may be combined, and you may add. Moreover, resin ([independent or the copolymer] of C1-10 alkyl (meta) acrylate, such as polymethylmethacrylate), for example, acrylic resin, excellent in weatherability (light) nature, an acrylic core shell polymer, polycarbonate resin, etc. may be added if needed.

[0107]

[The manufacture approach of a polyacetal system resin constituent]

The polyacetal system resin constituents of this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing with polyacetal system resin (A) by the approach of common use of other additives

as occasion demands with phenols (B-1) and/or amino acid (B-2). For example, after mixing (1) each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet. The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and (2) — Specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, after making an inhibitor live together and adhere to the pellet of the approach of acquiring the Plastic solid of a predetermined presentation, and (3) polyacetal resin, with spraying, a surface coat, etc., it fabricates and the approach of acquiring the Plastic solid of a predetermined presentation etc. can be adopted.

[0108]

The resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, rotational casting, and gas injection molding, and although various Plastic solids are fabricated, they are useful.

[0109]

[Plastic solid]

While the polyacetal system resin Plastic solid of this invention which consisted of said polyacetal system resin constituents is included combining polyacetal system resin (A), and phenols (B-1) and/or amino acid (B-2) and is excellent in weathering (light) stability, there are very few formaldehyde yields. That is, the Plastic solid which consisted of conventional polyacetal system resin containing stabilizers, such as an antioxidant, generates comparatively a lot of formaldehyde, and pollutes the others and the living environment which are corrosion, discoloration, etc., and work environment. For example, the formaldehyde yield from the polyacetal system resin Plastic solid generally marketed is about [2-5micro / per two] g the surface area of 1cm in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere).

[0110]

On the other hand, in dry type, the formaldehyde yield of the polyacetal system resin Plastic solid of this invention is about [0-1micro] g preferably below surface area 2microper two g (about [0-1.5micro] g) of a Plastic solid. [of 1cm]

[0111]

In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows.

[0112]

After cutting a polyacetal system resin Plastic solid as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-50cm) of the Plastic solid is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. Then, 5ml of water is poured in into this well-closed container, the quantum of the amount of formalin of this water solution is carried out according to JIS K 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of a Plastic solid (microg/cm²) is calculated.

[0113]

A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention As long as polyacetal system resin (A), and phenols (B-1) and/or amino acid (B-2) are included In the Plastic solid of the constituent containing an inorganic bulking agent, other polymers, etc. Plastic solid [not only /of the polyacetal system resin constituent containing the additives (the usual antioxidant a stabilizer, coloring agent, etc.) of common use /not only] It is applicable also about the Plastic solids (for example, a multi-color molding object, a covering Plastic solid, etc.) with which most front faces (for example, 50 - 100%) of the Plastic solid consisted of resin.

[0114]

The Plastic solid of this invention is suitably used as autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts (active parts, passive component, etc.), building materials and a pipe fitting, daily necessities (life) and the components for cosmetics, medical (medicine and therapy) components, and components for photographs, although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0115]

More specifically as autoparts, mechanism elements, such as the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a fuel trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, a clip, and a speaker grille, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, and components of a fuel system, can be illustrated.

[0116]

the electrical and electric equipment - electronic parts (mechanism element) — ***** — polyacetal — a system — resin — a Plastic solid — constituting — having — and — a metal — a contact — a large number -

— existing — a device — component — or — a member — [— for example — a cassette tape recorder — etc. — audio equipment — VTR (video tape recorder) — eight — mm — video — a video camera — etc. — video equipment — or — a copy machine — facsimile — a word processor — a computer — etc. — OA (office automation) — a device — further — a motor — a spring — etc. etc. — driving force — operating — a toy — telephone — a computer — etc. etc. — being attached — a keyboard — etc. etc. —] — etc. etc. — it can illustrate. Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal system resin Plastic solids — it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a flexible disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0117]

Furthermore, the polyacetal system resin Plastic solid of this invention Building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, fasteners (a slide fastener, a snap fastener, and a surface fastener —) Stationery, such as a rail fastener, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, extensive life relation components, such as a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, an electrode holder of a hypodermic needle, camera (digital) components, and film circumference components, — it is used suitable for — makeup relation components, medical relation components, and the components for photographs.

[0118]

[Effect of the Invention]

It can control extremely the yield of polyacetal system resin and the formaldehyde from a Plastic solid to a low, and can improve circumference environments (work environment, operating environment, etc.) greatly while it can improve thermal stability, especially the melting stability at the time of fabrication, since the polyacetal system resin constituent of this invention contains little phenols and/or amino acid. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde and extraction of an additive can be controlled, adhesion (mold deposit) of the decomposition product to metal mold, an additive, etc., and extraction of the resin decomposition product from a Plastic solid and an additive and the heat deterioration of a Plastic solid can be controlled, and the quality and the moldability of a Plastic solid can be improved.

[0119]

[Example]

This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0120]

In addition, in the example and the example of a comparison, about the yield of the formaldehyde from a Plastic solid a moldability (amount of a metal mold affix), dry type, and wet, it is the following, and made and evaluated. Moreover, the polyacetal system resin used in the example and the example of a comparison, phenols, amino acid, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weathering (light) stabilizer, and the coloring agent are as follows.

[0121]

[Moldability (amount of a metal mold affix)]

Continuous molding (1000 shots) of the Plastic solid (diameter [of 20mm] x thickness of 1mm) of a specific configuration was carried out using the injection molding machine from the pellet formed with the polyacetal system resin constituent, and extent of a metal mold affix was evaluated to five steps. In addition, there are so few metal mold affixes that a figure is small, namely, a mold deposit means few things.

[0122]

[The formaldehyde yield from the Plastic solid in dry type]

After putting the resin sample of ten test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm²) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. According to JIS K 0102 and 29 (term of formaldehyde), the quantum of the amount of formaldehyde of this water solution was carried out, and the formaldehyde gas yield per surface area (μg/cm²) was computed.

[0123]

[Extraction of an additive (blooming nature)]

After putting the mold-goods (diameter [of 20mm] x thickness of 1mm) test piece into gear oven and heat-treating it at 130 degrees C for 5 hours, the following three-stage estimated the extraction condition for the front face of mold goods by visual observation.

[0124]

O : nothing

** : Be for a while.

x : Many [very]

[0125]

[Weathering (light) sex test]

Change of the hue [mold goods / (70mmx40mmx3mm) / plate-like] after a 600-hour exposure and before and behind an exposure and change of gloss were observed on 83-degree C fade conditions with the weather meter [the Suga Test Instruments Co., Ltd. make and a WEL-SUN-HCH mold], and extent of the change was evaluated to five steps about each. It means that there are so little *****, i.e., the fall of gloss, and discoloration that a figure is small.

[0126]

[Polyacetal resin A]

A-1: Polyacetal resin copolymer (melt index = 9g / 10 minutes)

A-2: The polyacetal resin copolymer constituent pellet prepared in the example 1 of a comparison

A-3: The polyacetal resin copolymer constituent pellet prepared in the example 4 of a comparison

In addition, the above-mentioned melt index is the value (g / 10 minutes) measured under conditions (190 degrees C and 2169g) according to ASTM-D1238.

[0127]

[Phenols B 1]

B1-1: Novolak mold phenol resin [SUMIRAITOREJIN—53647 and the product made from Sumitomo DEYUREZU]

B1-2: Phenol aralkyl resin [MIREKKUSU XL-225 and the Mitsui Chemicals, Inc. make]

B1-3: Polyvinyl phenol [mull Chinese quince car S-1P and the Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make]

B1-4: Vinyl phenol-methacrylic-acid 2-hydroxyethyl copolymer [the mull Chinese quince car CHM and the Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make]

B1-5: Vinyl phenol-methyl-methacrylate copolymer [the mull Chinese quince car CMM and the Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make]

B1-6: tris [1, 3, and 5-] [2-(4-hydroxyphenyl) propyl] benzene [Tris TC and the Mitsui Chemicals, Inc. make]

B1-7: Catechin [SANFURABON HG and the TAIYO KAGAKU CO., LTD. make].

[0128]

[Amino acid B-2]

B-2-1: L-histidine

B-2-2: L-thyrosin

B-2-3: L-phenylalanine

B-2-4: DL-tryptophan

B-2-5: DL-hexa KIDORO picolinic acid.

[0129]

[Antioxidant C]

C-1: Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

C-2: Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate].

[0130]

[The heat-resistant stabilizer D]

D-1: Melamine

D-2: Melamine resin

D-3: CTU-guanamine

D-4: The masterbatch pellet containing 3% of the weight of the allantoin which carried out extrusion preparation from allantoin [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make] and a polyacetal resin copolymer [the product made from Polyglass Tex, and Duracon M90]

D-5: BIUREA

D-6: Adipic-acid dihydrazide.

[0131]

[The heat-resistant stabilizer E]

E-1: 12-hydroxy calcium stearate

E-2: Magnesium stearate

E-3: Magnesium oxide.

[0132]

[Processing stabilizer F]

F-1: Ethylene-bis-stearylamine

F-2: Glycerol monostearate

F-3: Polyethylene-glycol [molecular weight : 35000]

F-4: Polyethylene-glycol monostearin acid ester (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, Nonion S-40).

[0133]

[The weathering (light) stabilizer G]

G-1: 2-[2'-hydroxy-3' and 5'-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] benzotriazol

G-2: 2-[2'-hydroxy-3' and 5'-G t-amyl phenyl] benzotriazol

G-3: 2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone.

[0134]

[The weathering (light) stabilizer H]

H-1: Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate

[Coloring agent I]

I-1: Carbon black (acetylene black)

I-2: Phthalocyanine system blue pigment

I-3: Titanium oxide.

[0135]

Examples 1-26 and the examples 1-5 of a comparison

After mixing phenols, amino acid, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weathering (light) stabilizer, and a coloring agent in the polyacetal resin 100 weight section at a rate shown in Table 1 and 2, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in it. Using this pellet, the predetermined test piece was fabricated and the injection molding machine estimated the mold deposit at the time of shaping, and extraction of an additive. Moreover, the formaldehyde yield from a predetermined test piece was measured. Furthermore, weatherability (light) nature was evaluated using the predetermined test piece. A result is shown in Table 1 and 2.

[0136]

In addition, it evaluated like the above about the example which does not add the example and the weathering (light) stabilizer which do not add phenols and amino acid, and the example which carried out abundant addition of the phenols for the comparison. A result is shown in Table 3.

[0137]

Examples 27-35

Phenols or amino acid were carried out at the pellet type resin constituent prepared in the example 1 of a comparison, addition mixing of the specified quantity of the heat-resistant stabilizer D was carried out at the pan, the predetermined test piece was fabricated for this pellet with the injection molding machine, and the mold deposit at the time of shaping and extraction of an additive were evaluated. Moreover, the formaldehyde yield from a predetermined test piece was measured. Furthermore, examples 34-35 fabricated the predetermined test piece, and evaluated weatherability (light) nature. A result is shown in Table 4.

[0138]

[Table 1]

表 1

実施例																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ポリイソブチレン樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
71/-ノルブレン B1 (重量部)	B1-1 0.3	B1-2 0.3	B1-3 0.3	B1-4 0.3	B1-5 0.3	B1-1 0.2	B1-4 0.2	B1-6 0.1	—	—	—	—	—	—	—	B1-4 0.1
71/-ノルブレン B2 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-3 0.3	B2-4 0.3	B2-5 0.3	B2-1 0.2	B2-2 0.2	B2-3 0.1
酸化防止剤 C (重量部)	C-1 0.3	C-2 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-2 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	—	—	—	D-1 0.1	D-2 0.1	D-3 0.2	—	—	—	—	—	D-1 0.1	D-2 0.1	D-3 0.1
		E-1 0.1	E-2 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-2 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1
加工安定剤 F (重量部)	F-1 0.2	F-2 0.2	F-3 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-2 0.2	F-2 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
ヒートデブライザー	3	3	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1
炭酸水素ナトリウム発生量 乾式 (μg/cm ²)	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.9	0.7	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.7	0.8	0.7
加工性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0139]

[Table 2]

表 2

実施例										
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
ポリエステル樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
71-1 類 B1 (重量部)	B1-4 0.3	—	—	—	—	—	B1-5 0.1	—	—	—
72-1 類 B2 (重量部)	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-3 0.3	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-3 0.3
酸化防止剤 C (重量部)	C-1 0.03	C-1 0.03	C-2 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	—	—	—	—	D-3 0.2	—	—	—
	E	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1
加工安定剤 F (重量部)	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-2 0.2	F-1 0.2
耐候(光)安定剤 (重量部)	G	G-1 0.4	G-2 0.5	G-1 0.4	G-1 0.4	G-1 0.4	G-1 0.4	G-1 0.4	G-1 0.4	G-1 0.4
	H	H-1 0.2	—	H-1 0.25	H-1 0.2	H-1 0.2	H-1 0.2	H-1 0.2	H-1 0.2	H-1 0.2
着色剤 I (重量部)	—	—	—	—	—	—	I-1 0.5	I-1 0.5	I-2 0.5	I-3 0.5
モノマー B ジット (重量部)	3	3	3	3	3	2	1	1	1	1
モノマー B ジット発生量 乾式 (μg/cm ²)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8
ブレンディング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候(光)性	3	2	1	1	1	1	2	1	1	1

[0140]
[Table 3]

表 3

		比較例				
		1	2	3	4	5
ポリセタール樹脂 A (重量部)		A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
フェノール類 B1 (重量部)		—	—	B1-1 3.0	—	—
アミノ酸類 B2 (重量部)		—	—	—	—	—
酸化防止剤 C (重量部)		C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.03	C-1 0.03
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	D-1 0.3	—	—	D-1 0.3
	E	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1
加工安定剤 F (重量部)		F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
耐候(光)安定剤 (重量部)	G	—	—	—	G-1 0.4	G-1 0.4
	H	—	—	—	H-1 0.2	H-1 0.2
着色剤 I (重量部)		—	—	—	—	—
モルトデポジット		2	5	4	2	5
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		2.9	1.0	1.9	3.2	2.1
ブローミング性		○	×	△	○	×
耐候(光)性		5	5	5	1	1

[0141]
[Table 4]

表 4

表 4

	実施例								
	27	28	29	30	31	32	33	34	35
ポリセタール樹脂 A (重量部)	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-3 100	A-3 100
フェノール類 B1 (重量部)	B1-3 0.3	—	—	—	B1-7 0.01	—	—	—	—
アミノ酸類 B2 (重量部)	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-3 0.3	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-1 0.3	B2-2 0.3
耐熱安定剤 D (重量部)	—	—	—	—	D-4 1.0	D-5 0.1	D-6 0.1	—	—
モルトデポジット	2	1	1	1	1	1	1	1	1
ホルムアルデヒド発生量 乾式 (μg/cm ²)	0.8	0.6	0.7	0.8	0.3	0.5	0.6	0.9	0.9
ブローミング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候(光)性	—	—	—	—	—	—	—	1	1

[0142]

While the appearance of a moldability and mold goods can be improved, and an environment is greatly improvable so that more clearly than a table since the yield of formaldehyde is very small since the resin constituent of an example has little mold deposit at the time of shaping, and extraction of an additive compared with the example of a comparison, the weatherability (light) nature of mold goods can be improved.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43610

(P2004-43610A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 59/00	C08L 59/00	4F071
C08J 5/00	C08J 5/00 CEZ	4J002
C08K 5/00	C08K 5/00	
C08K 5/13	C08K 5/13	
C08K 5/1545	C08K 5/1545	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-201981 (P2002-201981)
 (22) 出願日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)

(71) 出願人 390006323
 ポリプラスチックス株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 (74) 代理人 100090686
 弁理士 鎌田 元生
 (72) 発明者 原科 初彦
 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス
 チックス株式会社内
 (72) 発明者 栗田 早人
 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス
 チックス株式会社内
 Fターム(参考) 4F071 AA40 AA41 AA69 AA73 AB03
 AB18 AC12 AC19 AE05 AE09
 AH12 AH19 BA01 BB05 BC07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ホルムアルデヒドの生成を著しく抑制できるポリアセタール系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 ポリアセタール系樹脂(A) 100重量部に対して、フェノール類(B1) 0.001~1重量部及び/又はアミノ酸類(B2) 0.001~10重量部程度を添加して、ポリアセタール系樹脂組成物を調製する。フェノール類(B1)は、ノボラック型フェノール系樹脂、フェノールアラルキル系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂、多価フェノール類、ポリフェノール類、カテキン類、リグニン類等であってもよい。また、アミノ酸類(B2)は、 α -、 β -、 γ -、 δ -アミノ酸、アミノ酸誘導体等であってもよい。ポリアセタール系樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、着色剤等を含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、フェノール類(B1)0.001~1重量部及び/又はアミノ酸類(B2)0.001~10重量部で構成されているポリアセタール系樹脂組成物。

【請求項2】

フェノール類(B1)が、ヒドロキシル基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂及びポリフェノール類から選択された少なくとも一種である請求項1記載の組成物。

【請求項3】

フェノール類(B1)が、ノボラック型フェノール系樹脂、フェノールアラルキル系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂、カテキン類、及びリグニン類から選択された少なくとも一種である請求項1記載の組成物。

【請求項4】

アミノ酸類(B2)が、 α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、及び δ -アミノ酸から選択された少なくとも一種である請求項1記載の組成物。

【請求項5】

さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤及び着色剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の組成物。

【請求項6】

さらに、酸化防止剤を含み、フェノール類(B1)及び/又はアミノ酸類(B2)と、酸化防止剤との割合(重量比)が、前者/後者=99/1~10/90である請求項1記載の組成物。

【請求項7】

さらに、耐熱安定剤を含み、フェノール類(B1)及び/又はアミノ酸類(B2)と、耐熱安定剤との割合(重量比)が、前者/後者=99/1~10/90である請求項1記載の組成物。

【請求項8】

ポリアセタール系樹脂(A)と、ノボラック型フェノール系樹脂(B1)とで構成されている樹脂組成物であって、樹脂(B1)において、遊離モノマー及び二核体の含有量が合計で5重量%以下であり、樹脂(B1)の割合が、樹脂(A)100重量部に対して、0.01~0.7重量部であるポリアセタール系樹脂組成物。

【請求項9】

ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、フェノール類(B1)0.001~1重量部及び/又はアミノ酸類(B2)0.001~10重量部を混合してポリアセタール系樹脂組成物を製造する方法。

【請求項10】

請求項1記載の組成物で形成された成形体。

【請求項11】

(1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発

生ホルムアルデヒド量が成形体の表面積1cm²当たり2μg以下である請求項10記載の成形体。

【請求項12】

成形体が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品、医用部品及び写真用部品から選択された少なくとも1種である請求項10記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホルムアルデヒド発生量が抑制されたポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びにこの組成物で形成された成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアセタール系樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧品用部品、医用部品等の分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール系樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物(モールドデポジット)が発生しないこと、長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール系樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール系樹脂の本質的な課題として、熱安定性を向上させて、成形加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0003】

化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理

のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】

しかし、これらの安定剤を配合しても、ポリアセタール系樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール系樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】

ポリアセタール系樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン又はその誘導体、ポリアミド、ポリアクリルアミド誘導体などの特定の窒素含有化合物、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール系樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】

特開昭52-59646号公報には、ポリアセタールコポリマーに酸化防止剤、アルキレンウレタン類、及び尿素を添加することにより、熱及び酸化雰囲気に対する安定性を改善させ、着色を生じないポリアセタール系樹脂組成物が開示されている。しかし、酸化防止剤及び尿素の添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0007】

特開昭61-145245号公報には、ポリアセタールの熱安定性を改良するため、アセタールポリマーに、 α -オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸との低分子量コポリマーのイオン性塩を少量配合した成形用組成物が開示されている。また、アミジン系安定剤として、シアノグアニジン類、トリアジン類などを用いることが記載されている。

【0008】

特開昭63-260949号公報には、ポリアセタール系樹脂に、ヒンダードフェノール、ヒドロキシカルボン酸の金属塩、滑剤、窒素含有熱安定剤（メラミン、シア

ノグアニジンなどのアミジン化合物）、核形成剤、帯電防止剤などを添加したポリアセタール成形用組成物が開示されている。この文献では、前記添加剤により、加熱老化中の黄変に対する耐性、機械的性質、加工適性、紫外線に対する安定性、及び静電気の蓄積に対する抵抗を向上させている。

【0009】

しかし、これらの文献では、熱安定性、機械的性質、成形加工性などは改善できるものの、ホルムアルデヒドの発生を大幅に抑制することが困難であると共に、添加剤が成形品から浸出するため、多量に添加できない。

【0010】

一方、ポリアセタール系樹脂の性質を改良するために、他の材料と組み合わせることも考えられる。しかしながら、ポリアセタール系樹脂は、高結晶性であるため、他の材料との親和性や相溶性が極めて小さく、例えば、各種ポリマーの中では、ノボラック型フェノール樹脂との相溶性が認められている程度である（高分子論文集、Vol. 48, No. 7, pp. 443-447 (Jul., 1991)）。特開平5-98039号公報には、ポリオキシメチレン重合体50~99重量部とノボラック型フェノール樹脂50~1重量部とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物が開示されている。この文献には、ポリオキシメチレン重合体/ノボラック型フェノール樹脂=99/1（重量比）の組成物では、延伸安定性が充分でないことが記載されている。しかし、この組成物では、比較的多くのフェノール樹脂を用いるため、ポリオキシメチレン重合体の特性を有効に発現させることが困難である。

30 【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、添加剤の少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、添加剤の浸出を抑制できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

40 【0013】

本発明のさらに他の目的は、ポリアセタール系樹脂の熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

【0014】

本発明の別の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形体からの分解物の浸出や成形体の熱劣化を抑制できるとともに成形体の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並

びに成形体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、少量のフェノール類及び／又はアミノ酸類と組み合わせると、熱安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を改善できると共に、ポリアセタール系樹脂からのホルムアルデヒド発生や添加剤の浸出を抑制できることを見出し、本発明を完成した。

【0016】

すなわち、本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、ポリアセタール系樹脂（A）100重量部に対して、ホルムアルデヒド捕捉剤としてのフェノール類（B1）0.001～1重量部及び／又はアミノ酸類（B2）0.001～10重量部で構成されている。前記フェノール類（B1）は、ノボラック型フェノール系樹脂、フェノールアララルキル系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂等のヒドロキシル基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、及びカテキン類、リグニン類などのポリフェノール類などであってもよい。前記アミノ酸類（B2）は、 α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸などであってもよい。前記樹脂組成物には、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤、着色剤等を含んでいてもよい。

【0017】

本発明には、前記樹脂（A）100重量部に対して、前記フェノール類（B1）0.001～1重量部及び／又はアミノ酸類（B2）0.001～10重量部を混合してポリアセタール系樹脂組成物を製造する方法も含まれる。また、本発明には前記組成物で形成された成形体も含まれる。

【0018】

【発明の実施の形態】

〔（A）ポリアセタール系樹脂〕

ポリアセタール系樹脂とは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン（例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン（登録商標）」、旭化成工業（株）製、商品名「テナック（登録商標）4010」など）、オキシメチレン単位とモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチック（株）製、商品名「ジュラコン（登録商標）」など）が含まれる。コポリマーにおいて、モノマー単位には、炭素数2～6程度（好ましくは炭素数2～4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。モノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール系樹脂全体に対して、0.01～30モル%、好ましくは0.03～20モル%（例えば、0.05～

18モル%）、さらに好ましくは0.1～15モル%程度の範囲から選択できる。

【0019】

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー（例えば、特公平2-24307号公報、旭化成工業（株）製、商品名「テナック（登録商標）LA」「テナック（登録商標）LM」など）、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール系樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール系樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタール系樹脂の重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。ポリアセタール系樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量5,000～500,000、好ましくは10,000～400,000程度である。

【0020】

前記ポリアセタール系樹脂は、例えば、アルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等）や、環状エーテル（例えば、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン等）、環状ホルマール（例えば、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等）などを重合することにより製造できる。さらに、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル（例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど）、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど）、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル（例えば、 β -プロピオラクトンなど）及びビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルエーテルなど）を使用することもできる。

【0021】

〔（B1）フェノール類〕

本発明では、ヒドロキシル基を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂（フェノール系樹脂）、ポリフェノール類をホルムアルデヒド捕捉剤又は発生防止剤として使用する。フェノール系樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール系樹脂、フェノールアララルキル系樹

脂、変性フェノール樹脂〔例えば、テルペンフェノール樹脂（例えば、特開平7-292214号公報に記載の樹脂、ヤスハラケミカル（株）製、商品名「YSポリスターシリーズ」「マイティシリーズ」、荒川化学工業（株）製、商品名「タマノル」など）、ロジン変性フェノール樹脂（多価アルコールとの反応生成物も含む）、不飽和炭化水素化合物変性フェノール樹脂（例えば、ジシクロペンタジエン-フェノール重合体（例えば、特開昭61-291616号公報、特開昭62-201922号公報、特開平6-49181号公報に記載のフェノール樹脂など）、シクロペンタジエン-フェノール重合体（日本石油化学（株）製、商品名「DPP-600M」など））〕、ポリビニルフェノール系樹脂等が挙げられる。ポリフェノール類としては、多価フェノール類、ビスフェノール類、トリスフェノール類、カテキン類、リグニン類などが挙げられる。これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0022】

（ノボラック型フェノール系樹脂）

ノボラック型フェノール系樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類との反応から得られるノボラック型フェノール系樹脂が挙げられる。

【0023】

フェノール類としては、例えば、フェノール、 C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基）が置換したフェノール（例えば、*p*-、*m*-クレゾール等のクレゾール類、3, 5-キシレノールなどのキシレノール類、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等）、シアノフェノール、多価フェノール類（例えば、レゾルシン、カテコール等）、アリールフェノール（例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール等）、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールなど）、ビスフェノール類〔例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-メチレンジフェノール（ビスフェノールF）、4, 4'-スルホニルジフェノール（ビスフェノールS）、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール等〕、アミノフェノール類（例えば、アミノフェノールなど）等が例示できる。これらのフェノール類のうち、フェノール又はアルキル（ C_{1-4} アルキル）フェノール等、特にフェノールが好ましい。これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0024】

アルデヒド類としては、例えば、脂肪族アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等）、芳香族アルデヒド（ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド

等）、ホルムアルデヒド縮合体（トリオキサン、パラホルムアルデヒド等）等が例示できる。これらのアルデヒド類のうち、脂肪族アルデヒド、特にホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0025】

ノボラック型フェノール系樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基に対してメチレン結合がランダムであるノボラック型ランダムフェノール系樹脂、フェノール性水酸基に対してオルソ位でのメチレン結合が多いハイオルソノボラック型フェノール系樹脂（例えば、オルソ/パラ比が1以上の樹脂）等が例示できる。

【0026】

フェノール類とアルデヒド類との縮合反応は、通常、無機酸（塩酸、硫酸等）や有機酸（*p*-トルエンスルホン酸、シュウ酸等）等の酸触媒の存在下又は非存在下で行われる。フェノール類とアルデヒド類との割合（モル比）は、前者/後者=1/0.6~1/1程度である。

【0027】

これらのノボラック型フェノール系樹脂のうち、残留（又は遊離）フェノール類が低減されたモノマーレス樹脂やダイマーレス樹脂が好ましい。また、未反応ホルムアルデヒドやメチロール基を実質的に含まないのが好ましい。具体的には、遊離モノマー及び二核体（二量体）の総含有量は20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下のノボラック型フェノール系樹脂が特に好ましい。遊離モノマーの含有量は、通常、0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。モノマーレス樹脂又はダイマーレス樹脂は、例えば、住友デュレズ（株）の商品名「スミライトレジンPR-53647」、「スミライトレジンPR-NMD-100シリーズ」、「スミライトレジンPR-NMD-200シリーズ」などとして入手できる。これらのノボラック型フェノール系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0028】

ノボラック型フェノール系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~50000、好ましくは300~10000、さらに好ましくは300~8000程度の範囲から選択できる。

【0029】

（フェノールアラルキル系樹脂）

フェノールアラルキル系樹脂としては、アラルキル類と、フェノール類やナフトール類との反応から得られるフェノールアラルキル樹脂やナフトールアラルキル樹脂などが挙げられる。

【0030】

アラルキル類としては、例えば、*p*-キシリレンジグリコール、*p*-キシリレンジグリコール C_{1-4} アルキルエー

10

20

30

40

50

テル（例えば、*p*-キシリレングリコールジメチルエーテルや*p*-キシリレングリコールジエチルエーテル等）、アシルオキシアルキル類（例えば、*p*-キシリレン- α 、 α' -ジアセテート等）、アルキルジオール類（例えば、*p*-キシリレン- α 、 α' -ジオール等）、アルキルハライド類（例えば、*p*-キシリレン- α 、 α' -ジクロライド、*p*-キシリレン- α 、 α' -ジブロマイド等）等が例示できる。これらのアルキル類のうち、キシリレングリコール又はそのアルキルエーテル類やアシルオキシアルキル類、特にキシリレングリコールC₁-4アルキルエーテルが好ましい。これらのアルキル類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0031】

フェノール類としては、前記ノボラック型フェノール系樹脂の項で例示のフェノール又はアルキルフェノール等やナフトール類等が例示できる。これらのフェノール類のうち、フェノールやアルキル（C₁-4アルキル）フェノール、ナフトール等、特にフェノールやナフトールが好ましい。これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0032】

アルキル類とフェノール類との反応は、通常、触媒の存在下又は非存在下で行われる。例えば、アルキル類としては、アルキルエーテル類を用いた場合、触媒の存在下で反応でき、アルキルハライド類を用いた場合、触媒の非存在下で反応できる。触媒としては、例えば、C₁-4アルキル硫酸（ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等）や金属塩化物（塩化スズ、塩化アルミニウム等）等のフリーデルクラフツ触媒が例示できる。アルキル類とフェノール類との割合（モル比）は、前者/後者=1/1~1/3、好ましくは1/1~1/2、5程度である。

【0033】

フェノールアルキル系樹脂は、商品名「ミレックス」（三井化学（株）製）、「スミライトレジン PR-54443」（住友デュレス（株）製）または「Xylork」（Albright & Wilson（株）製）として入手できる。また、特開2000-351822号公報に記載のアルキル樹脂も好ましい樹脂として挙げることができる。これらのフェノールアルキル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0034】

フェノールアルキル系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~50000、好ましくは300~10000、さらに好ましくは300~8000程度の範囲から選択できる。

【0035】

（ポリビニルフェノール系樹脂）

ポリビニルフェノール系樹脂としては、ヒドロキシル基

を有する芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体、又は前記芳香族ビニルモノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。

【0036】

ヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン等が例示できる。これらのモノマーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】

共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル系モノマー〔例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸C₁-18アルキルエステル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸又はそのC₁-18アルキルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどのグリシジル基含有（メタ）アクリル酸又はそのC₁-18アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル等〕、スチレン類（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン等）、多価カルボン酸（フタル酸、マレイン酸等）、マレイミド類（例えば、マレイミド、N-メチルマレイミドなどのN-C₁-4アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-アリールマレイミド等）、ジエン類（例えば、イソプレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等）、ビニル系モノマー（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等の窒素含有ビニルモノマー等）が例示できる。これらの共重合性モノマーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0038】

ヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合（重量比）は、例えば、前者/後者=10/90~100/0、好ましくは30/70~100/0、さらに好ましくは40/60~100/0程度である。

【0039】

これらのポリビニルフェノール系樹脂のうち、ビニルフェノール単独重合体（ポリヒドロキシスチレン）、（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体、特に*p*-ビニルフェノール単独重合体、*p*-ビニルフェノール-（メタ）アクリル系モノマー共重合体が好ましい。これらのポリビニルフェノール系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0040】

ビニルフェノール系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300～500000、好ましくは400～300000、さらに好ましくは500～100000（特に500～50000）程度の範囲から選択できる。

【0041】

（ポリフェノール類）

ポリフェノール類としては、多価フェノール類、ビスフェノール類、カテキン類（カテキン、エピカテキン、ガロカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、ケルセチン、ケムフェロール、ミリセチンなど：これらは、例えば「サンフーラボンシリーズ（HG、Pなど）」として、太陽化学（株）から入手できる）、テアニン類、タンニン類、及びリグニン類などを例示できる。

【0042】

多価フェノール類としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどの二価フェノール類、ピロガロール、フロログルシンなどの三価フェノール類、フェノールリグニン、没食子酸などが挙げられる。

【0043】

ビスフェノール類としては、例えば、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）（4-イソプロピルフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1-ナフチル-1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1-フェニル-1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2-メチル-1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1-エチル-1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）

ル）ペンタン、4-メチル-2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、4, 4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ノナン、1, 10-ビス（4-ヒドロキシフェニル）デカン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類；1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1'-ビス（3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロデカン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類；1, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニルイソプロピル）ベンゼンなどのジヒドロキシアリールアルキルベンゼン類；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル）スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホキッドなどのジヒドロキシジアリールスルホキッド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類；9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類などを挙げることができる。

【0044】

また、その他のポリフェノール類としては、例えば、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、1-〔 α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル〕-3-〔 α' , α' -ビス（4''-ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン、1-〔 α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 α' , α' -ビス（4''-ヒドロキシフェニル）

ル) エチル] ベンゼン、 α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、1, 3-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニルイソプロピル)ベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)-アミル-s-トリアジン、トリス(4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートなどを例示できる。

【0045】

これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0046】

[(B2) アミノ酸類]

また、本発明では、アミノ酸類をホルムアルデヒド捕捉剤又は発生防止剤として使用する。アミノ酸類としては α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸などが例示できる。

【0047】

(α -アミノ酸)

α -アミノ酸としては、モノアミノモノカルボン酸類(グリシン、アラニン、バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、ジヨードチロシン、スリナミン、トレオニン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、シトルリン、 α -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸、テアニンなど)、モノアミノジカルボン酸類(アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など)、ジアミノモノカルボン酸類(リジン、ヒドロキシリジン、アルギニン、ヒスチジンなど)などが例示できる。

【0048】

(β -, γ -, δ -アミノ酸)

β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸としては、 β -アラニン、 β -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシニコロン酸、 γ -アミノ酪酸、 δ -アミノ-n-吉草酸などが例示できる。

【0049】

これらのアミノ酸類は、D-体、L-体、DL-体の何れであってもよく、さらに、カルボキシ基が金属塩化(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、アミド化、ヒドラジド化、エステル化(メチルエステル、エチルエステルなど)されたアミノ酸誘導体も含む。

【0050】

さらに、アミノ酸類は、多孔性物質(シリカゲル、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セピオライト、スメクタイト、バリゴルスカイト、イモゴライト、ゼオライト、活性炭など)に担持されていてもよいし、包接化合物(α -, β -, γ -, δ -シクロデキストリンなど)に包接されていてもよい。

【0051】

これらのアミノ酸類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0052】

フェノール類(B1)の割合は、例えば、ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、0.001~1重量部、好ましくは0.01~0.7重量部、さらに好ましくは0.03~0.5重量部(特に0.05~0.5重量部)程度である。また、アミノ酸類(B2)の割合は、例えば、ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.03~3重量部(特に0.05~1重量部)程度である。本発明では、少量のフェノール類及び/又はアミノ酸類を用いるだけで、ホルムアルデヒドの発生や添加剤の浸出を抑制できる。また、フェノール類、アミノ酸類の割合が少ないので、ポリアセタール系樹脂(A)の特性も低下しない。

【0053】

[添加剤]

本発明の樹脂組成物には、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、着色剤等の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0054】

(酸化防止剤)

酸化防止剤には、例えば、フェノール系、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤等が含まれる。

【0055】

フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)2, 6-ジ-tert-

ーブチルー-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチルー2, 4, 6-トリス〔3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-〔3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-〔3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-〔3-*t*-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、*n*-オクタデシル-3-〔4', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル〕プロピオネート、ステアリル-2-〔3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート、2-*t*-ブチルー6-〔3-*t*-ブチルー5-メチルー2-ヒドロキシベンジル〕-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-チオビス〔3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール〕等が挙げられる。

【0056】

アミン系酸化防止剤としては、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-〔2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル〕オキサレート、ビス-〔2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル〕アジペート、ビス-〔2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル〕テレフタレート、1, 2-ビス〔2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジリオキシ〕エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、*N, N'*-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N'*-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0057】

リン系酸化防止剤として、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス〔4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル〕オクチルホスファイト、トリス〔2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル〕ホスファイト、トリス〔2-*t*-ブチルフェニル〕ホスファイト、ビス〔2-*t*-ブチルフェニル〕フェニルホスファイト、トリス〔2-〔1, 1-ジメチルプロピル〕-フェニル〕ホスファイト、トリス〔2-*t*-ブチルー4-フェニルフェニル〕ホスファイト等が挙げられる。

【0058】

ヒドロキノン系酸化防止剤としては、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが挙げられ、キノリン系酸化防止剤としては、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチルー1, 2-ジヒドロキノリンなどが挙げられ、イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネートなどが挙げられる。

【0059】

これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせ

て使用できる。これらの酸化防止剤のうち、ヒンダードフェノール類及びヒンダードアミン類から選択された少なくとも一種、特にヒンダードフェノール類〔例えば、 C_{2-10} アルキレンジオールビス〔(ジ分岐 C_{3-6} アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ジ又はトリオキシ C_{2-4} アルキレンジオールビス〔(ジ分岐 C_{3-6} アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、 C_{3-8} アルキレントリオールビス〔(ジ分岐 C_{3-6} アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、 C_{4-8} アルキレンテトラオールテトラキス〔(ジ分岐 C_{3-6} アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等〕が好ましい。

【0060】

酸化防止剤の割合は、ポリアセタール系樹脂(A) 100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、さらに好ましくは0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0061】

フェノール類(B1)及び/又はアミノ酸類(B2)と、酸化防止剤との割合(重量比)は、前者/後者=99/1~10/90、好ましくは95/5~30/70、さらに好ましくは90/10~50/50程度である。

【0062】

(耐熱安定剤)

耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素含有化合物、(b)有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライト等が含まれる。

【0063】

(a)塩基性窒素含有化合物

塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。

【0064】

低分子化合物としては、例えば、脂肪族アミン類(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等)、芳香族アミン類(o, m, p-トルイジン、o, m, p-フェニレンジアミン等の芳香族第2級アミン又は第3級アミン、o, m, p-アミノ安息香酸、o, m, p-アミノ安息香酸エチル等)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミド等の多価カルボン酸アミド、o, m, p-アミノベンズアミド等)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、アミノトリアジン類〔グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、フタログアナミン、CTU-グアナミン、2, 4-ジアミノ-6-〔2'-メチルイミダゾリル-(1')〕-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')〕-エチル-s-トリアジ

ン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、等のグアニミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体（メラミン；メラム、メレム、メロン等のメラミン縮合物など）、ウラシル又はその誘導体（ウラシル、ウリジン等）、シトシン又はその誘導体（シトシン、シチジン等）、グアニジン又はその誘導体（グアニジン、シアノグアニジン等の非環状グアニジン；クレアチニンなどの環状グアニジンなど）、尿素又はその誘導体〔ビウレット、ビウレア、エチレン尿素、アセチレン尿素、イソブチリデンジウレア、クロチリデンジウレア、尿素とホルムアルデヒドとの縮合体、ヒダントイン、置換ヒダントイン誘導体（1-メチルヒダントイン、5-プロピルヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントインなどのモノ又はジC₁-4アルキル置換体；5-フェニルヒダントイン、5, 5-ジフェニルヒダントインなどのアリール置換体；5-メチル-5-フェニルヒダントインなどのアルキルアリール置換体など）、アラントイン、置換アラントイン誘導体（例えば、モノ、ジまたはトリC₁-4アルキル置換体、アリール置換体など）、アラントインの金属塩（アラントインジヒドロキシアルミニウムなどの周期表3B属金属との塩など）、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物（アラントインホルムアルデヒド付加体など）、アラントインとイミダゾール化合物との化合物（アラントインソジウム-d1ピロリドンカルボキシレートなど）、有機酸塩など〕などが例示できる。

【0065】

窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂（グアニミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂等の縮合樹脂；ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂等の共縮合樹脂など）、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂（アニリン樹脂など）、ポリアミド樹脂〔例えば、ナイロン3（ポリβ-アラニン）、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン6-66-612等の単独又は共重合ポリアミド；メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミド等〕、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリアクリルアミド、ポリ（N-ビニルホルムアミド）、N-ビニルホルムアミドと他のビニルモノマーとの共重合体、ポリ（N-ビニルカルボン酸アミド）、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体などが例示できる。

【0066】

これらの塩基性窒素含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの塩基性窒素含有化合物のうち、グアニミン類（アジボグアニミン、CTU-

グアニミン等）、メラミン又はその誘導体〔特にメラミン又はメラミン縮合物（メラム、メレム等）〕、グアニジン誘導体（シアノグアニジン、クレアチニン等）、尿素誘導体〔ビウレア、尿素とホルムアルデヒドとの縮合体、アラントイン、アラントインの金属塩（アラントインジヒドロキシアルミニウムなど）〕、窒素含有樹脂〔アミノ樹脂（メラミン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などのアミノ樹脂；架橋メラミン樹脂などの架橋アミノ樹脂など）、ポリアミド樹脂など〕が好ましい。

【0067】

(b) 有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属（Li, Na, K等のアルカリ金属；Mg, Ca等のアルカリ土類金属；Znなどの遷移金属など）との塩が挙げられる。

【0068】

有機カルボン酸には、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸や、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体等が含まれる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。

【0069】

飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁-₃₄モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸等）、飽和C₂-₃₀ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシア酸）、これらのオキシ酸（グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等）等が例示できる。

【0070】

不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃-₃₄モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ミリストレイン酸、バルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等〕、不飽和C₄-₃₀ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、デセン二酸、ドデセン二酸等）、これらのオキシ酸（プロピオール酸など）等が例示できる。

【0071】

不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸〔α, β-エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、（メタ）アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸（イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等）、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル（マレイン酸モノエチルなどのモノC₁-₁₀アルキルエステルなど）など〕とオレフィ

ン（エチレン、プロピレン等の α -C₂-1。オレフィンなど）との共重合体などが挙げられる。

【0072】

これらの有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの有機カルボン酸金属塩のうち、アルカリ土類金属有機カルボン酸塩（酢酸カルシウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等）、アイオノマー樹脂（前記重合性不飽和多価カルボン酸とオレフィンとの共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部が前記金属のイオンにより中和されている樹脂）等が好ましい。前記アイオノマー樹脂は、例えば、A-CACLYN（アライド・シグナル社製）、ハイミラン（三井デュポンポリケミカル社製）、サーリン（デュポン社製）等として市販されている。

【0073】

(c) アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

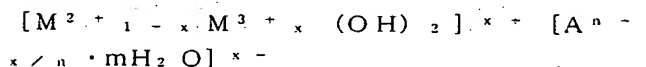
アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、金属酸化物（CaO、MgO等）、金属水酸化物〔Ca(OH)₂、Mg(OH)₂等〕、金属無機酸塩〔金属炭酸塩（Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃等）、金属ホウ酸塩（Ca₃(PO₄)₂など）、金属リン酸塩（Mg₃(BO₃)₂など）等〕等が含まれる。これらの金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの金属化合物のうち、金属酸化物及び金属水酸化物、特にアルカリ土類金属酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物が好ましい。

【0074】

(d) ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報等に記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

【0075】



〔式中、M²⁺はMg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺等の二価金属イオンを示し、M³⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺等の三価金属イオンを示す。Aⁿ⁻はCO₃²⁻、OH⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻等のn価（特に1価又は2価）のアニオンを示す。xは、0<x<0.5であり、mは、0≤m<1である〕

ハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」等として協和化学工業（株）から入手可能である。

【0076】

(e) ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト

〔最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト（A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト；チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイト等の天然ゼオライトなど）など〕などが使用できる。

【0077】

ゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムA-3」、「ゼオラムA-4」、「ゼオラムA-5」等として、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムF-9」、Y型ゼオライトは、「HSZ-320NAA」等として東ソー（株）から入手可能である。

【0078】

耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。耐熱安定剤は、前記(a)成分と、前記(b)～(e)成分から選択された少なくとも一種とを組み合わせて用いると、少量で耐熱安定性を付与することもできる。

【0079】

耐熱安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、0.001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部、さらに好ましくは0.01～2重量部程度の範囲から選択できる。

(a)成分と、[(b)～(e)]成分とを組み合わせて用いる場合は、両者の割合は、(a)/[(b)～(e)]=90/10～10/90、好ましくは70/30～30/70程度である。

【0080】

フェノール類(B1)及び／又はアミノ酸類(B2)と、耐熱安定剤との割合（重量比）は、前者／後者=99/1～10/90、好ましくは95/5～30/70、さらに好ましくは90/10～50/50程度である。

【0081】

(加工安定剤)

加工安定剤としては、(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコール、(c)シリコン系化合物、(d)ワックス類等が挙げられる。

【0082】

(a) 長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の一価の飽和脂肪酸〔カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸等のC₁₀-34飽和脂肪酸（好ましくはC₁₀-28飽和脂肪酸）など〕、炭素数10

以上の一価の不飽和脂肪酸〔オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等の $C_{10}-34$ 不飽和脂肪酸（好ましくは $C_{10}-28$ 飽和脂肪酸）など〕、炭素数10以上の二価の脂肪酸（二塩基性脂肪酸）〔セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸等の二価の $C_{10}-30$ 飽和脂肪酸（好ましくは二価の $C_{10}-20$ 飽和脂肪酸）、デセン二酸、ドデセン二酸などの二価の $C_{10}-30$ 不飽和脂肪酸（好ましくは二価の $C_{10}-20$ 不飽和脂肪酸）など〕が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸（例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和 $C_{10}-28$ 脂肪酸など）も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0083】

長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミド等が含まれる。長鎖脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル（モノエステル、ジエステル、トリエステルなど1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど）が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、その種類は特に制限されないが、多価アルコールが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数が2〜8程度、好ましくは2〜6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール〔例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の C_2-8 アルキレングリコール（好ましくは C_2-6 アルキレングリコール）など〕などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類、ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類、及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリンなど）などが例示できる。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は2以上（例えば、2〜500）、好ましくは2〜400（例えば、2〜300）程度であり、平均重合度16以上（例えば、20〜200程度）が好ましく、このようなポリアルキレングリコールは、炭素数12以上の脂肪酸とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価アルコールは、平均重合度が2以上のポリアルキレングリコールである。これらの多価アルコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0084】

このような脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールジステアリン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリントリパルミチン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメ

チロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど）のモノラウレート、モノパルミテート、モノステアレート、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレートなどが挙げられる。これらの脂肪酸エステルは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0085】

脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸（一価又は二価の長鎖脂肪酸）とアミン類（モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など）との酸アミド（モノアミド、ビスアミドなど）が使用できる。モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミド等の飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド等の飽和及び／又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。これらの脂肪酸アミドのうち、ビスアミドが好ましい。ビスアミドには、 $C_{10}-8$ アルキレンジアミン（特に、 $C_{10}-2$ アルキレンジアミン）と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド（エチレンビスステアリルアミド）、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン-（ステアリン酸アミド）オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。これらの脂肪酸アミドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0086】

(b) ポリオキシアルキレングリコール

ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール〔例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの C_2-8 アルキレングリコール（好ましくは C_2-4 アルキレングリコール）など〕の単独重合体、共重合体、それらの誘導体等が含まれる。具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリ C_2-8 オキシアルキレングリコール（好ましくはポリ C_2-4 オキシアルキレングリコール）、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体（ランダム又はブロック共重合体など）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0087】

これらのポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのポリオキシアルキレングリコールのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体等が好ましい。また、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ （例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ ）、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ （例えば、 $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ ）程度である。

【0088】

（c）シリコン系化合物

シリコン系化合物には、（ポリ）オルガノシロキサンなどが含まれる。（ポリ）オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（例えば、フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサン（例えば、ジフェニルシロキサンなど）等のモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等）又は共重合体等が例示できる。また、（ポリ）オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エーテル基等の置換基を有する変性（ポリ）オルガノシロキサン（例えば、変性シリコン）なども含まれる。これらのシリコン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0089】

（d）ワックス類

ワックス類には、ポリオレフィン系ワックスなどが含まれる。ポリオレフィン系ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリ $C_2 - 4$ オレフィン系ワックス、エチレン共重合体ワックスなどのオレフィン共重合体ワックスが例示でき、これらの部分酸化物又は混合物等も含まれる。オレフィン共重合体には、例えば、オレフィン（エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィン等）の共重合体や、これらのオレフィンと共重合可能なモノマー、例えば、不飽和カルボン酸又はその酸無水物〔無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸等〕、

（メタ）アクリル酸エステル〔（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル

酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸 C_{1-10} アルキル（好ましくは C_{1-4} アルキル）エステルなど〕等の重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。また、これらの共重合体には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体が含まれる。オレフィン共重合体ワックスは、通常、エチレンと、他のオレフィン及び重合性モノマーから選択された少なくとも一種のモノマーとの共重合体である。

【0090】

これらのワックス類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのワックスのうち、ポリエチレンワックスが好ましい。ワックス類の数平均分子量は、1000~20000、好ましくは500~15000、さらに好ましくは1000~12000程度である。

【0091】

加工安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。加工安定剤の割合は、ポリアセタール系樹脂（A）100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部（例えば、0.05~3重量部）程度、特に0.05~2重量部程度である。

【0092】

（耐候（光）安定剤）

耐候（光）安定剤としては、（a）ベンゾトリアゾール系化合物、（b）ベンゾフェノン系化合物、（c）芳香族ベンゾエート系化合物、（d）シアノアクリレート系化合物、（e）シュウ酸アニリド系化合物、（f）ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0093】

（a）ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*i*-ソアミルフェニル）ベンゾトリアゾール等のヒドロキシル基及びアルキル（ C_{1-6} アルキル）基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-〔2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル（又はアリール）基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ（ C_{1-10} アルコキシ）基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類等が挙げられる。これらのベンゾトリアゾール化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、ヒドロキシル基及び C_{3-6} アルキル基置換 C_{6-10} アリール（特にフェニル）基を有するベンゾトリアゾール類、並びに

ヒドロキシル基及びC₆-1。アリール-C₁-6。アルキル（特にフェニル-C₁-4。アルキル）基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などである。

【0094】

(b) ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類（2，4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン；2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基及びヒドロキシル置換アリール又はアルキル基を有するベンゾフェノン類など）；ヒドロキシル基及びアルコキシ（C₁-1。アルコキシ）基を有するベンゾフェノン類（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等）などが挙げられる。これらのベンゾフェノン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換C₆-1。アリール（又はC₆-1。アリール-C₁-4。アルキル）基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換フェニル-C₁-2。アルキル基を有するベンゾフェノン類が好ましい。

【0095】

(c) 芳香族ベンゾエート系化合物

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類が挙げられる。芳香族ベンゾエート化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0096】

(d) シアノアクリレート系化合物

シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3，3-ジフェニルアクリレート等のシアノ基含有ジアリールアクリレート類などが挙げられる。シアノアクリレート系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0097】

(e) シュウ酸アニリド系化合物

シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミド等の窒素原子上に置換されていてもよいアリール基などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。シュウ

酸アニリド化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0098】

(f) ヒンダードアミン系化合物

ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ピペリジン誘導体〔4-アセトキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン（C₂-2。脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど）；4-ベンゾイルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン（C₇-11。芳香族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど）；ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）オギザレート、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）マロネート、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジベート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）アジベート、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジリエステル（C₂-2。脂肪族ジカルボン酸-ビスピペリジリエステルなど）；ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）テレフタレート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ベンゼン-1，3，5-トリカルボキシレートなどの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスピペリジリエステル（芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジリエステルなど）など〕、エーテル基含有ピペリジン誘導体〔4-メトキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどのC₁-1。アルコキシピペリジン（C₁-6。アルコキシ-テトラメチルピペリジンなど）；4-シクロヘキシルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどのC₆-8。シクロアルキルオキシピペリジン；4-フェノキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどのアリールオキシピペリジン；4-ベンジルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどC₆-1。アリール-C₁-4。アルキルオキシピペリジンなど；1，2-ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジリオキシ）エタンなどのアルキレンジオキシビスピペリジン（C₁-1。アルキレンジオキシ-ビスピペリジンなど）など〕、アミド基含有ピペリジン誘導体〔4-（フェニルカルバモイルオキシ）-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなどのカルバモイルオキシピペリジン；ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ヘキサメチレン-1，6-ジカルバメートなどのカルバモイルオ

キシ置換アルキレンジオキシービスピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0099】

これらのヒンダードアミン系化合物のうち、エステル基含有ピペリジン誘導体、特に、脂肪族カルボン酸ピペリジルエステル(好ましくは C_{2-16} 脂肪族ジカルボン酸-ビスピペリジルエステル、さらに好ましくは C_{6-14} 脂肪族ジカルボン酸-ビステトラメチルピペリジルエステルなど)、芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル等が好ましい。

【0100】

耐候(光)安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。耐候(光)安定剤の割合は、ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。また、耐候(光)安定剤は、(f)成分と、他の(a)~(e)成分から選択された少なくとも一種とを併用するのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物と(f)ヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。この場合、(f)成分と[(a)~(e)]成分との割合(重量比)は、前者/後者=0/100~80/20、好ましくは10/90~70/30、さらに好ましくは20/80~60/40程度である。

【0101】

(着色剤)

着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

【0102】

無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

【0103】

有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

【0104】

着色剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの着色剤のうち、光遮蔽効果の高い着色剤[カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料]、特にカーボンブラックを用いると、耐候(光)性を向上できる。

【0105】

着色剤の割合は、例えば、ポリアセタール系樹脂(A)100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0106】

(他の添加剤)

本発明のポリアセタール系樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、摺動性改良剤、耐衝撃性改良剤、難燃剤、界面活性剤、香料、各種ポリマー(例えば、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂等)、充填剤等を単独で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。また、必要に応じて、耐候(光)性に優れた樹脂、例えば、アクリル系樹脂[ポリメチルメタクリレートなどの C_{1-10} アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体]、アクリル系コアシェルポリマー、ポリカーボネート樹脂等を添加してもよい。

【0107】

[ポリアセタール系樹脂組成物の製造方法]

本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール系樹脂(A)と、フェノール類(B1)及び/又はアミノ酸類(B2)と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、(1)各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形体を得る方法、(3)ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布、表面コートなどにより共存、付着させた後、成形し、所定の組成の成形体を得る方法等が採用できる。

【0108】

本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドニングなどの方法で、種々の成形体を成形するのに有用である。

【0109】

[成形体]

前記ポリアセタール系樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、ポリアセタール系樹脂(A)と、フェノール類(B1)及び/又はアミノ酸類(B2)とを組み合わせて含んでおり、耐候(光)安定

性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール系樹脂で構成された成形体は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール系樹脂成形体からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積 1 cm^2 当たり $2\sim 5\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。

【0110】

これに対して、本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形体の表面積 1 cm^2 当たり $2\text{ }\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $0\sim 1\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。

【0111】

なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0112】

ポリアセタール系樹脂成形体を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形体の適当量（例えば、表面積 $10\sim 50\text{ cm}^2$ となる程度）を密閉容器（容量 20 ml ）に入れ、温度 80°C で 24 時間放置する。その後、この密閉容器中に水を 5 ml 注入し、この水溶液のホルマリン量を JIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形体の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0113】

本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール系樹脂（A）と、フェノール類（B1）及び／又はアミノ酸類（B2）を含む限り、慣用の添加剤（通常の、酸化防止剤、安定剤、着色剤等）を含有するポリアセタール系樹脂組成物の成形体についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形体においても、その成形体の表面の大部分（例えば、 $50\sim 100\%$ ）が樹脂で構成された成形体（例えば、多色成形体や被覆成形体など）についても適用可能である。

【0114】

本発明の成形体は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管部品、日用品（生活）・化粧品用部品、医用（医療・治療）部品及び写真用部品として好適に使用される。

【0115】

より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フューエルタンクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップ、スピーカーグリル等の内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウイン

ドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。

【0116】

電気・電子部品（機構部品）としては、ポリアセタール系樹脂成形体で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材〔例えば、カセットテープレコーダーなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 8 mm ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど〕などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール系樹脂成形体で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、 8 mm ビデオテープカセット、フレキシブルディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0117】

さらに、本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類（スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど）、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダー、（デジタル）カメラ部品、フィルム周辺部品などの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品・写真用部品に好適に使用される。

【0118】

【発明の効果】

本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、少量のフェノール類及び／又はアミノ酸類を含んでいるので、熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できると共に、ポリアセタール系樹脂及び成形体からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、周辺環境（作業環境、使用環境など）を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成や添加剤の浸出を抑制でき、金型への分解物や添加物など

の付着（モールドデポジット）、成形体からの樹脂分解物や添加物の浸出や成形体の熱劣化を抑制でき、成形体の品質や成形性を向上できる。

【0119】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0120】

なお、実施例及び比較例において、成形性（金型付着物の量）、乾式及び湿式での成形体からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。また、実施例及び比較例で使用したポリアセタール系樹脂、フェノール類、アミノ酸類、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤及び着色剤は以下の通りである。

【0121】

〔成形性（金型付着物の量）〕

ポリアセタール系樹脂組成物で形成されたベレットから特定形状の成形体（直径20mm×厚み1mm）を、射出成形機を用いて連続成形（1000ショット）し、金型付着物の程度を5段階に評価した。なお、数字が小さい程、金型付着物が少ない、すなわち、モールドデポジットが少ないことを意味する。

【0122】

〔乾式での成形体からのホルムアルデヒド発生量〕

試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm²）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K 0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm²）を算出した。

【0123】

〔添加剤の浸出（ブルーミング性）〕

成形品（直径20mm×厚み1mm）試験片を、ギヤオープンに入れて130℃で5時間加熱処理した後、成形品の表面を目視観察により下記3段階で浸出状態を評価した。

【0124】

○：なし

△：少しあり

×：非常に多い。

【0125】

〔耐候（光）性試験〕

平板状成形品（70mm×40mm×3mm）を、ウェザーメーター〔スガ試験機（株）製、WEL-SUN-HCH型〕により83℃のフェード条件で600時間照射後、照射前後における色相の変化および光沢の変化を

観察し、それぞれについてその変化の程度を5段階に評価した。数字が小さい程変化少、即ち、光沢の低下、変色が少ないことを意味する。

【0126】

〔ポリアセタール樹脂A〕

A-1：ポリアセタール樹脂コポリマー（メルトインデックス=9g/10分）

A-2：比較例1で調製したポリアセタール樹脂コポリマー組成物ベレット

A-3：比較例4で調製したポリアセタール樹脂コポリマー組成物ベレット

なお、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で測定した値（g/10分）である。

【0127】

〔フェノール類B1〕

B1-1：ノボラック型フェノール樹脂〔スミライトレジンPR-53647、住友デュレズ（株）製〕

B1-2：フェノールアラルキル樹脂〔ミレックスXL-225、三井化学（株）製〕

B1-3：ポリビニルフェノール〔マルカリンカーS-1P、丸善石油化学（株）製〕

B1-4：ビニルフェノール-メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体〔マルカリンカーCHM、丸善石油化学（株）製〕

B1-5：ビニルフェノール-メタクリル酸メチル共重合体〔マルカリンカーCMM、丸善石油化学（株）製〕

B1-6：1, 3, 5-トリリス〔2-（4-ヒドロキシフェニル）プロピル〕ベンゼン〔トリスTC、三井化学（株）製〕

B1-7：カテキン〔サンフラボンHG、太陽化学（株）製〕。

【0128】

〔アミノ酸類B2〕

B2-1：L-ヒスチジン

B2-2：L-チロシン

B2-3：L-フェニルアラニン

B2-4：DL-トリプトファン

B2-5：DL-ヘキサキドロピコリン酸。

【0129】

〔酸化防止剤C〕

C-1：トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕

C-2：ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕。

【0130】

〔耐熱安定剤D〕

D-1：メラミン

D-2: メラミン樹脂

D-3: CTU-グアナミン

D-4: アラントイン [川研ファインケミカル (株) 製] とポリアセタール樹脂コポリマー [ポリグラステックス (株) 製、ジュラコンM90] から押出調製した3重量%のアラントインを含有するマスターバッチペレット

D-5: ビウレア

D-6: アジピン酸ジヒドラジド。

【0131】

〔耐熱安定剤E〕

E-1: 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

E-2: ステアリン酸マグネシウム

E-3: 酸化マグネシウム。

【0132】

〔加工安定剤F〕

F-1: エチレンビスステアリルアミド

F-2: グリセリンモノステアレート

F-3: ポリエチレングリコール [分子量: 35000]

F-4: ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル (日本油脂 (株) 製、ノニオンS-40)。

【0133】

〔耐候 (光) 安定剤G〕

G-1: 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール

G-2: 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル]ベンゾトリアゾール

G-3: 2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノン。

【0134】

〔耐候 (光) 安定剤H〕

H-1: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ

ペリジル)セバケート

〔着色剤I〕

I-1: カーボンブラック (アセチレンブラック)

I-2: フタロシアニン系青色顔料

I-3: 酸化チタン。

【0135】

実施例1~26及び比較例1~5

ポリアセタール樹脂100重量部に、フェノール類、アミノ酸類、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候 (光) 安定剤、着色剤を表1及び表2に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、成形時のモールドデポジット、及び添加剤の浸出を評価した。また、所定の試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定した。さらに、所定の試験片を用いて耐候 (光) 性の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0136】

なお、比較のため、フェノール類、アミノ酸類を添加しない例および耐候 (光) 安定剤を添加しない例、フェノール類を多量添加した例について、上記と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0137】

実施例27~35

比較例1で調製したペレット状樹脂組成物に、フェノール類又はアミノ酸類、さらに耐熱安定剤Dの所定量を添加混合し、このペレットを射出成形機により、所定の試験片を成形し、成形時のモールドデポジット、及び添加剤の浸出を評価した。また、所定の試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定した。さらに、実施例34~35は所定の試験片を成形して耐候 (光) 性の評価を行った。結果を表4に示す。

【0138】

【表1】

表1

		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ポリイソブチレン樹脂 A (重量部)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-6	B1-7	B1-8	B1-9	B1-10	B1-11	B1-12	B1-13	B1-14	B1-15	B1-16	B1-17
71/79 系 B1 (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71/79 系 B2 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 C (重量部)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
加工安定剤 F (重量部)	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16	E-17
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E-10 デボゾット (重量部)	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱安定剤発生量 乾式 (μg/cm ²)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブレンド性		○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2

		実施例									
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
*アクリル樹脂A (重量部)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
71/ノリ類B1 (重量部)	B1-4	—	—	—	—	—	—	B1-5	—	—	—
	0.3	0.3	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
72/酸類B2 (重量部)	—	B2-1	B2-2	B2-2	B2-1	B2-2	B2-3	—	B2-1	B2-2	B2-3
	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3
酸化防止剤C (重量部)	C-1	C-1	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	—	—	—	—	—	D-3	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—
E	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
加工安定剤F (重量部)	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-1
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
耐候(光)安定剤 (重量部)	G	G-1	G-2	G-3	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
	0.4	0.4	0.5	0.25	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H	H-1	—	—	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
	0.2	0.2	0.2	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
着色剤I (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	I-1	I-1	I-2	I-3
	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
モノデボット (重量部)	3	3	3	3	3	3	2	1	1	1	1
モノデボット発生量 乾式(μg/cm ²)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8
モノデボット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候(光)性	3	2	1	1	1	1	1	2	1	1	1

表 3

		比較例				
		1	2	3	4	5
ポリセー樹脂 A (重量部)		A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
アノール類 B1 (重量部)		—	—	B1-1 3.0	—	—
アノール類 B2 (重量部)		—	—	—	—	—
酸化防止剤 C (重量部)		C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.03	C-1 0.03
耐熱安定剤 (重量部)	D	—	D-1 0.3	—	—	D-1 0.3
	E	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1	E-1 0.1
加工安定剤 F (重量部)		F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2	F-1 0.2
耐候(光)安定剤 (重量部)	G	—	—	—	G-1 0.4	G-1 0.4
	H	—	—	—	H-1 0.2	H-1 0.2
着色剤 I (重量部)		—	—	—	—	—
モールドデポジット		2	5	4	2	5
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		2.9	1.0	1.9	3.2	2.1
アノール性		○	×	△	○	×
耐候(光)性		5	5	5	1	1

【0141】

* * 【表4】

表 4

	実施例								
	27	28	29	30	31	32	33	34	35
ポリセー樹脂 A (重量部)	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-2 100	A-3 100	A-3 100
アノール類 B1 (重量部)	B1-3 0.3	—	—	—	B1-7 0.01	—	—	—	—
アノール類 B2 (重量部)	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-3 0.3	—	B2-1 0.3	B2-2 0.3	B2-1 0.3	B2-2 0.3
耐熱安定剤 D (重量部)	—	—	—	—	D-4 1.0	D-5 0.1	D-6 0.1	—	—
モールドデポジット	2	1	1	1	1	1	1	1	1
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.8	0.6	0.7	0.8	0.3	0.5	0.6	0.9	0.9
アノール性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候(光)性	—	—	—	—	—	—	—	1	1

【0142】

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、成形時のモールドデポジット及び添加剤の浸出が少ないため、成形性及び成形品の外観を向上でき、

ホルムアルデヒドの発生量が極めて小さいため、環境を大きく改善できるとともに、成形品の耐候(光)性を向上できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 5/17

C 0 8 K 5/17

/(C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 101:06)

C 0 8 L 101:06

F ターム (参考) 4J002 AH002 CB001 CC032 CC042 CC183 CE002 CH023 CL013 CL033 CP033

EJ068 EL096 EN078 EN117 EU188 EW068 FD078

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: hole punched over text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)